

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 13 April 2000 (13.04.00)	
International application No. PCT/EP99/05910	Applicant's or agent's file reference 98/N005WO
International filing date (day/month/year) 11 August 1999 (11.08.99)	Priority date (day/month/year) 13 August 1998 (13.08.98)
Applicant SPEITH-HERFURTH, Angela et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

13 March 2000 (13.03.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

C. Villet

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

LUDERSCHMIDT, Wolfgang
John-F.-Kennedy-Strasse 4
D-65189 Wiesbaden
ALLEMAGNELuderschmidt, Schüler & Partner
PATENTANWÄLTE

Eing.: 25. Okt. 1999

Frst:

Date of mailing (day/month/year) 12 October 1999 (12.10.99)	
Applicant's or agent's file reference 98/N005WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP99/05910	International filing date (day/month/year) 11 August 1999 (11.08.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 13 August 1998 (13.08.98)
Applicant HOECHST TRESPAPHAN GMBH et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
13 Augu 1998 (13.08.98)	198 36 657.4	DE	30 Sept 1999 (30.09.99)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

G. Bähr

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:	
LUDERSCHMIDT, Wolfgang et al. LUDERSCHMIDT & PARTNER John-F.-Kennedy-Strasse 4 D-65189 Wiesbaden ALLEMAGNE	Luderschmidt, Schüler & Partner PATENTANWÄLTE Eing.: 23. Aug. 2000 Frist:

PCT

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNGSBERICHTS
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr) 22.08.2000

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 98/N005WO	WICHTIGE MITTEILUNG	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05910	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/08/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13/08/1998
Anmelder HOECHST TRESPAPHAN GMBH et al.		

- Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
- Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
- Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.
- ERINNERUNG**

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde

 Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Kammerer, R

Tel. +49 89 2399-8084



THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 98/N005W0	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/ 05910	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/08/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13/08/1998
Anmelder HOECHST TRESPAPHAN GMBH et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 98/N005WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05910	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/08/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 13/08/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B32B27/18		
Anmelder HOECHST TRESPAPHAN GMBH et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 13/03/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 22.08.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Miller, B Tel. Nr. +49 89 2399 8540 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05910

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-39 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-19 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	6-18
	Nein: Ansprüche	1-5, 19
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	8
	Nein: Ansprüche	6-7, 9-18
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-19
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)
und / oder
2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Neuheit (Artikel 33(2) PCT)

- 1.1. Dokument WO-A-9627491 (D1) offenbart einen mehrschichtigen biaxial orientierten Polypropylenfilm (S.9, Z. 25-27) geeignet als Verpackungsfolie (S.1, Z. 18), dessen Kernschicht (Zwischenschicht) aus Polypropylen 0.25-15 % Wachs enthält (S.7, Z. 7). Das Wachs, das ein Paraffinwachs oder mikrokristallines Wachs sein kann (S.6, Z. 9-11), besitzt ein Molekulargewicht von 300-1000. Diese Kernschicht ist positioniert zwischen zwei weiteren Schichten aus Polyolefin (Anspruch 1). Zusätzlich können weitere Schichten wie z.B. siegelfähige Schichten hinzugefügt werden (S. 8, Z. 16-18).

Insbesondere Beispiel 11 (isotaktisches Polypropylen + Wachs /isotaktisches Polypropylen + Wachs/Propylen-Ethylen Copolymer) zeigt bereits einen mehrschichtigen Film, der in den Schutzzumfang des vorliegenden Anspruchs 1 fällt. Die unterschiedliche Bezeichnung der einzelnen Schichten (vgl. Anmeldung: Zwischenschicht- D1: Kernschicht) enthält keine impliziten Merkmale, die eine klare Abgrenzung des Gegenstandes des vorliegenden Anspruchs 1 gegenüber dem Stand der Technik gewährleisten.

Damit ist der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1, 2, 3, 4, 19 nicht neu (Artikel 33(2) PCT).

- 1.2. Dokument US-A-5141801 (D2) beschreibt einen mehrschichtigen biaxial orientierten Polypropylenfilm mit folgendem Aufbau (Beispiel 17):

siegelfähige Deckschicht (Polybutylen)/Polypropylenhomopolymer + Wachs/ Bindungsschicht (Propylencopolymer)/Barriereschicht (Nylon)/Bindungsschicht (Propylencopolymer)/Polypropylenschicht. Der Film ist 55 µm dick, wobei die einzelnen Schichten im Verhältnis 10:35:5:8:4:38 zueinander vorliegen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Geeignet sind Paraffinwachs oder mikrokristallines Wachs (Sp.2, Z. 14-15) mit einem Molekulargewicht von 300-800 bei einer durchschnittlichen Kettenlänge von 22-65 Kohlenstoffatomen (Sp.2, Z. 10-12) in Mengen von 2-12 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Zwischenschicht (Sp. 1, Z. 20-22).

Beispiel 17 zeigt damit einen Film mit einer siegelfähige Deckschicht, mehreren Zwischenschichten und einer Polypropylenbasisschicht und fällt damit in den Schutzbereich des vorliegenden Anspruchs 1. Der vorgestellte Film wird als Verpackungsfolie benutzt (Sp. 4, Z. 23-24).

Damit ist der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1, 2, 4, 5 und 19 auch gegenüber D2 nicht neu (Artikel 33(2) PCT).

2. Erfinderische Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT))

- 2.1. Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann darin gesehen werden, eine biaxial orientierte Polypropylenfolie zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine gute Barriere, insbesondere gegenüber Wasserdampf auszeichnet und gute mechanische Eigenschaften aufweist (S. 2, Z. 16-19).

Obwohl der nächste Stand der Technik natürlich erst auf der Grundlage eines in Bezug auf Neuheit gewährbaren Hauptanspruchs 1 definiert werden kann, dürfte es sich dabei aber um Dokument D2 handeln, dem das gleiche Problem zugrunde liegt wie der vorliegenden Anmeldung (D2: Seite 4, Zeilen 4-7).

Aufgrund der in den Beispielen 1-9 aufgezeigten überraschend verbesserten Wasserdampfbarriereigenschaften für Filme, die Wachs in den Zwischenschichten einer Mehrschichtfolie des Aufbaus DZBZD enthalten, könnte ein dahingehend eingeschränkter Hauptanspruch gemäß des vorliegenden Anspruchs 8 die Erfordernisse hinsichtlich erfinderischer Tätigkeit erfüllen.

- 2.2. Die übrigen neuen abhängigen Ansprüche 6-7 und 9-17 scheinen dagegen keine weiteren Merkmale zu enthalten, die in Kombination mit Ansprüchen auf die sie sich beziehen, einen entscheidenden Beitrag zur erfinderischen Tätigkeit leisten könnten.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Die aufgeführten Merkmale liegen im Rahmen dessen, was ein Fachmann aufgrund der ihm geläufigen Überlegungen zu tun pflegt, zumal die damit erreichten Vorteile ohne weiteres im voraus zu übersehen sind und keine überraschenden Vorteile oder unerwarteten Effekte in der vorliegenden Anmeldung belegt sind, die sich auf diese Merkmale zurückführen ließen.

- 2.3. D2 beschreibt bereits die Notwendigkeit der biaxialen Filmorientierung während des Herstellungsverfahrens eines wachshaltigen Propylenfilm zur Verbesserung der Barriereigenschaften gegenüber Wasserdampf (S.11, Z. 17-21). Da die im vorliegenden Anspruch 18 (Verfahren zur Herstellung einer Polypropylenfolie gemäß Anspruch 1) angegebenen Längs- und Querstreckverhältnisse innerhalb der in der Praxis üblichen Bereiche liegen, mangelt es Anspruch 18 ebenfalls an einer erfinderischen Tätigkeit.

Zu Punkt VI

Bestimmte angeführte Unterlagen

Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

Anmelde Nr. Patent Nr.	Veröffentlichungsdatum (Tag/Monat/Jahr)	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (zu Recht beansprucht) (Tag/Monat/Jahr)
WO-A-99 10172	04.03.1999	17.07.1998	25.08.1997
WO-A-99 03673	28.01.1999	01.07.1998	16.07.1997

Auf die genannten Dokumente wird hingewiesen, da die Offenbarung dieser Dokumente innerhalb des Gegenstandes der vorliegenden Anmeldung zu fallen scheint.

WO-A-99 10172 beschreibt mehrschichtige biaxial orientierte Filme (S.6, Z. 32) mit z.B. folgendem Aufbau (Anspruch 2): Basisschicht (C) (Polypropylen, S.2, Z. 3-13), Zwischenschicht (B) (syndiotaktisches Polypropylen mit mindestens 10 % Wachs) und einer Deckschicht (A) aus Polyolefin. Die Deckschicht besteht dabei zum Beispiel

THIS PAGE BLANK (USPTO)

aus Polyolefin-homopolymere, -copolymeren oder -terpolymeren (S.3, Z. 25-32) und dürfte daher auch siegelfähig sein. Bei dem in der Zwischenschicht befindlichen Wachs handelt es sich um ein Polyethylen-Wachs mit einem Molekulargewicht zwischen 300 und 800 und einer Kettenlänge von 22-65 Kohlenstoffatomen (Anspruch 5).

Ferner wird auch eine fünfschichtige Variante ABCBA vorgestellt (S.7, Z. 26-33).

WO-A-99 03673 offenbart ebenfalls mehrschichtige biaxial orientierte Filme (S.7, Z. 8) aus einer Basisschicht (Polypropylen), einer wachshaltigen Zwischenschicht und einer Deckschicht (Anspruch 1). Die Deckschicht besteht dabei zum Beispiel aus Polyolefin-homopolymeren, -copolymeren oder -terpolymeren (Anspruch 7) und dürfte daher auch siegelfähig sein. Bei dem in der Zwischenschicht befindlichen Wachs (2-20%, S.2, Z. 18) handelt es sich um ein Fischer-Tropsch-Wachs mit einem Molekulargewicht von 640 (S.4, Z. 20-22).

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1. Aus der Beschreibung geht hervor, daß die folgenden (hervorgehobenen) Merkmale für die Definition der Erfindung wesentlich sind:

- (1) Seite 10, Zeilen 21-23:

Die erfindungsgemäße Polypropylenfolie umfaßt weiterhin mindestens eine der Basisschicht aufgebraachte **Zwischenschicht aus Polymeren aus Olefinen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen**.

- (2) Seite 17, Zeilen 12-14:

Die erfindungsgemäße Polypropylenfolie umfaßt weiterhin **beidseitig aufgebraachte Deckschichten aus Polymeren aus Olefinen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen**.

Da der unabhängige Anspruch 1 diese Merkmale nicht enthält, entspricht er nicht dem Erfordernis des Artikels 6 PCT in Verbindung mit Regel 6.3 b) PCT, daß jeder unabhängige Anspruch alle technischen Merkmale enthalten muß, die für die Definition der Erfindung wesentlich sind.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2. Aus der Formulierung des vorliegenden Anspruchs 1 ist nicht eindeutig ersichtlich in welchen Schichten die Polypropylenfolie Polypropylen zu enthalten hat. Dies macht den beabsichtigten Schutzzumfang unklar (Artikel 6 PCT). Wie aus der Beschreibung auf Seite 3, Zeilen 17-20 hervorgeht, enthält zumindest die Basisschicht Polypropylen in einer Menge von 70 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Basisschicht, während die entsprechenden Deck- und Zwischenschichten nicht notwendigerweise Polypropylen zu enthalten haben (siehe Seite 10, Zeilen 21-23, Seite 17, Zeilen 12-14). Dieses Merkmal wird im vorliegenden Hauptanspruch nicht erwähnt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

-42-

13. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie transparent und 4 bis 80 µm dick ist.

5 14. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie opak und /oder weiß ist und eine Lichtdurchlässigkeit von höchstens 70% aufweist.

15. Polypropylenfolie gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie eine vakuolenfreie Zwischenschicht aufweist.

10

16. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht/en Gleitmittel, vorzugsweise Polydimethylsiloxan, und Antiblockmittel, vorzugsweise SiO₂, enthält/enthalten.

15

17. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß alle Schichten der Folie Neutralisationsmittel und Stabilisator enthalten.

20

18. Verfahren zur Herstellung einer Polypropylenfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Orientierung in Längsrichtung mit einem Längsstreckverhältnis von 5:1 bis 9:1 und in Querrichtung mit einem Querstreckverhältnis von 5:1 bis 10:1 erfolgt.

25

19. Verwendung der Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 17 als Verpackungsfolie, vorzugsweise Zigaretteneinschlagsfolie.



7. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie beidseitig eine siegelfähige Deckschicht aus olefinischen Polymeren aufweist.

5

8. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß beidseitige wachshaltige Zwischenschicht/en aus olefinischen Polymeren, vorzugsweise Propylenhomopolymer, zwischen der Basis- und den Deckschicht/en angebracht sind.

10

9. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine matte Deckschicht aufweist.

10. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht ein hochisotaktisches Propylenhomopolymer mit einem mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmten Kettenisotaxie-Index des n-heptanunlöslichen Anteils von mindestens 95 %, vorzugsweise 96 bis 99 % enthält.

11. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht Kohlenwasserstoffharz in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% , bezogen auf das Gewicht der Basisschicht enthält.

25

12. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht Antistatikum, vorzugsweise tertiäres aliphatisches Amin, enthält.

Patentansprüche

1. Mehrschichtige biaxial orientierte Polypropylenfolie aus einer Basisschicht und mindestens einer siegelfähigen Deckschicht und mindestens
5 einer Zwischenschicht gemäß einem Schichtaufbau BZD, welche in ihrer Zwischenschicht Wachs enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht ein Wachs mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 200 bis 1200 enthält.
- 10 2. Polypropylenfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht Wachs in einer Menge von 3 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zwischenschicht, enthält.
- 15 3. Polypropylenfolie gemäß Anspruch 1 und/oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Wachs ein Polyethylenwachs mit M_w/M_n von 1 bis 2 ist.
- 20 4. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wachs ein makrokristallines Paraffin (Paraffinwachs) oder ein mikrokristallines Paraffin (Mikrowachs) ist.
- 25 5. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht 0,2 bis 10 μm , vorzugsweise 0,4 bis 5 μm , dick ist.
6. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht ein hochisotaktisches Propylenhomopolymer mit einem mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmten Kettenisotaxie-Index des n-heptanunlöslichen Anteils von mindestens 95 %, vorzugsweise 96 bis 99 % enthält.

TABELLE 2

Vergleichs- beispiele	jeweilige Zwischen schichtdicke in μm	rechnerischer Harzgehalt in Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie (Harz in der Basissschicht)	rechnerischer Wachsgesamtgehalt in Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie (Wachs in der Zwischenschicht)	Permeationskoeffizient nach DIN 53122 bei 38°C und 90% relativer Feuchte g $20\mu\text{m}/100\text{in}^2$ 24h
VB1	0	0	0	0,37
VB2	0	5	0	0,29
VB3	0	8	0	0,27
VB4	0	10	0	0,25
VB5	0	0	1	0,37
VB6	0	0	2	0,35
VB7	0	0	3	0,30
VB8	0	0	4	0,20

TABELLE 1

Beispiele	jeweilige Zwischen schichtdicke in μm	Wachsgehalt in der Rohstoffmischung der Zwischenschicht in Gew.-%	rechnerischer Harzgehalt in Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie (Harz in der Basissschicht)	rechnerischer Wachsgehalt in Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie (Wachs in der Zwischenschicht)	Permeationskoeffizient nach DIN 53122 bei 38°C und 90% relativer Feuchte g 20 μm /100in ² 24h
B1	1,5	7,0	0	1,0	0,32
B2	1,5	10,0	0	1,5	0,20
B3	1,5	13,3	0	2,0	0,18
B4	3,0	13,3	0	4,0	0,14
B5	1,5	20,0	0	3,0	0,16
B6	3,0	20,0	0	6,0	0,12
B7	1,5	27,0	0	4,0	0,13
B8	1,5	7,0	10	1,0	0,20
B9	1,5	7,0	5	1,0	0,24

-37-

A. Zambelli, G. Gatti, C. Sacchi, W.O. Crain, Jr., and J.D. Roberts, *Macromolecules*, 4,475 (1971)

5 C.J. Carman and C.E. Wilkes, *Rubber Chem. Technol.* 44,781 (1971)

* * * * *

-36-

Die Definition des Triaden-Isotaxie-Index eines Ethylen-Propylen-Copolymeren lautet:

5
$$I\text{I (Triaden)} = 100 \times (J_{mm}/J_{ppp})$$

Berechnung des Kettenisotaxie-Index eines Ethylen-Propylen-Copolymers:

1. J_{mm} ist gegeben durch das Peakintegral von Block 1.
- 10 2. Berechne das Integral (J_{gesamt}) aller Methylgruppenpeaks in den Blöcken 1, 2 und 3.
3. Durch einfache Betrachtungen läßt sich zeigen, daß $J_{ppp} = J_{gesamt} - J_{EPP} - J_{EPE}$.

15

Probenvorbereitung und Messung:

60 bis 100 mg Polypropylen werden in 10 mm-NMR-Röhrchen eingewogen und Hexachlorbutadien und Tetrachlorethan in einem Mischungsverhältnis von etwa 1,5:1 zugegeben, bis eine Füllhöhe von ca. 45 mm erreicht ist. Die Suspension wird so lange (in der Regel ca. eine Stunde) bei ca. 140 °C aufbewahrt, bis eine
20 homogene Lösung entstanden ist. Um den Lösevorgang zu beschleunigen, wird die Probe von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab gerührt.

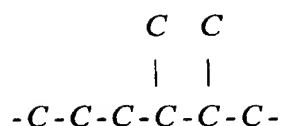
25

Die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums erfolgt bei erhöhter Temperatur (in der Regel 365 K) unter Standardmeßbedingungen (halbquantitativ).

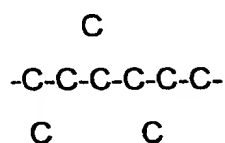
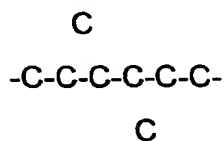
R e f e r e n z e n:

W.O. Crain, Jr., A. Zambelli, and J.D. Roberts, *Macromolecules*, 4,330 (1971)

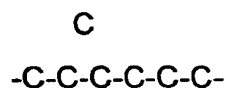
-35-

**Block 3**CH₃-Gruppen in der PPP-Sequenz (rr-Triaden):

5

10 CH₃-Gruppen in einer EPP-Sequenz (r-Kette):

15

CH₃-Gruppen in einer EPE-Sequenz:

20

Bei der Bestimmung des triadenbezogenen Kettenisotaxie-Index II (Triaden) des n-heptanunlöslichen Anteils eines Ethylen-Propylen-Copolymers werden nur PPPTriaden in Betracht gezogen, d. h. nur solche Propylen-Einheiten, die zwischen zwei benachbarten Propylen-Einheiten liegen (siehe auch

25 EP-B-0 115 940, Seite 3, Zeilen 48 und 49).

-34-

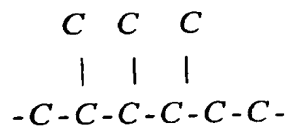
Fall B:

Im ^{13}C -NMR Spektrums eines Ethylen-Propylen-Copolmeren liegt die chemische Verschiebung der interessierenden Methylgruppen im Bereich 19 bis 22 ppm.

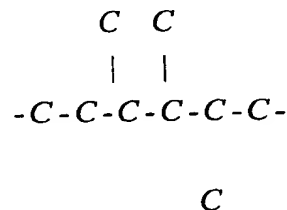
Das Spektrum der Methylgruppen kann in drei Blöcke unterteilt werden. In diesen Blöcken erscheinen die CH_3 -Gruppen in triadischen Sequenzen, deren Zuordnung zu den lokalen Umgebungen im folgenden näher erläutert wird:

Block 1:

- 10 CH_3 -Gruppen in der PPP-Sequenz (mm-Triade)

**Block 2:**

- 15 CH_3 -Gruppen in der PPP-Sequenz (mr oder m-Triaden)



und CH_3 -Gruppen in der EPP-Sequenz (m-Kette):

Fall A:

Der Kettenisotaxie-Index des Homopolymeren wird aus dessen ^{13}C -NMR-Spektrum bestimmt. Man vergleicht die Intensitäten von Signalen, welche aus den Methylgruppen mit unterschiedlicher Umgebung resultieren. Im ^{13}C -NMR-Spektrum eines Homopolymeren treten im wesentlichen drei Gruppen von Signalen, sogenannte Triaden, auf.

1. Bei einer chemischen Verschiebung von etwa 21 bis 22 ppm tritt die "mm-Triade" auf, welche den Methylgruppen mit links und rechts unmittelbar benachbarten Methylgruppen zugeordnet wird.
2. Bei einer chemischen Verschiebung von etwa 20,2 bis 21 ppm tritt die "mr-Triade" auf, welche den Methylgruppen mit links oder rechts unmittelbar benachbarten Methylgruppen zugeordnet wird.
3. Bei einer chemischen Verschiebung von etwa 19,3 bis 20 ppm tritt die "rr-Triade" auf, welche den Methylgruppen ohne unmittelbar benachbarte Methylgruppen zugeordnet wird.

Die Intensitäten der zugeordneten Signalgruppen werden als Integral der Signale bestimmt. Der Kettenisotaxie-Index ist wie folgt definiert:

$$II \text{ Triaden} = \frac{J_{mm} + 0,5 J_{mr}}{J_{mm} + J_{mr} + J_{rr}} \cdot 100$$

worin J_{mm} , J_{mr} und J_{rr} die Integrale der zugeordneten Signalgruppen bedeuten.

sche Oligomere sowie auch mögliche Zusatzstoffe wie z. B. hydrierte Kohlenwasserstoffharze und Wachs, miterfabt.

Kettenisotaxie-Index

- 5 Der oben definierte isotaktische Anteil PP_{iso} bestimmt als n-heptan unlöslicher Anteil ist für die Charakterisierung der Kettenisotaxie des Homopolymeren nicht ausreichend. Es erweist sich als sinnvoll, den Kettenisotaxie-Index II des Homopolymeren mittels hochauflösender ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu bestimmen, wobei als NMR-Probe nicht der Originalrohstoff, sondern dessen
- 10 n-heptanunlösliche Fraktion zu wählen ist. Zur Charakterisierung der Isotaxie von Polymerketten benutzt man in der Praxis meist den ^{13}C -NMR-spektroskopischen Triaden-Isotaxie-Index II (Triaden).

Bestimmung des triadenbezogenen Kettenisotaxie-Index II (Triaden)

- 15 Die Bestimmung des Kettenisotaxie-Index II (Triaden) des n-heptanunlöslichen Anteils des Homopolymeren sowie der Folie wird aus dessen bzw. deren ^{13}C -NMR-Spektrum bestimmt. Man vergleicht die Intensitäten von Triaden-Signalen, welche aus den Methylgruppen mit unterschiedlichen lokalen Umgebungen resultieren.

20

Hinsichtlich der Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- A) Der untersuchte Rohstoff ist ein Propylenhomopolymer ohne statistischen
- 25 C_2 -Gehalt.
- B) Der untersuchte Rohstoff ist in Propylenhomopolymer mit einem geringen statistischen C_2 -Gehalt, im folgenden C_2 - C_3 -Copolymer genannt.

Molekulargewichtsbestimmung

Die mittleren Molmassen M_w und M_n und die mittlere Molmassen-Dispersität M_w/M_n wurden in Anlehnung an DIN 55 672, Teil 1, mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt. Anstelle von THF wurde als Elutionsmittel Orthodichlorbenzol verwendet. Da die zu untersuchenden olefinischen Polymeren bei Raumtemperatur nicht löslich sind, wird die gesamte Messung bei erhöhter Temperatur ($\gg 135^\circ\text{C}$) durchgeführt.

Isotaktischer Anteil

Der isotaktische Anteil des Homopolymeren kann in Näherung durch die unlösliche Fraktion des Rohstoffes in n-Heptan charakterisiert werden. Üblicherweise führt man eine Soxlet-Extraktion mit siedendem n-Heptan durch, wobei es zweckmäßig ist das Soxlet anstelle von Granulat mit einem Prebling zu befüllen. Die Dicke des Preblings sollte hierbei 500 Mikrometer nicht übersteigen. Für die quantitative Erfassung des n-heptan unlöslichen Anteils des Homopolymeren ist es von entscheidender Bedeutung, eine ausreichende Extraktionszeit von 8 bis 24 Stunden sicherzustellen.

Die operationelle Definition des isotaktischen Anteils PP_{iso} in Prozent ist gegeben durch das Verhältnis der Gewichte der getrockneten n-heptanunlöslichen Fraktion zur Einwaage:

$$PP_{iso} = 100 \times (\text{n-heptanunlösliche Fraktion} / \text{Einwaage})$$

Eine Analyse des getrockneten n-Heptan-Extraktes zeigt, daß dieser in der Regel nicht aus reinem ataktischen Propylenhomopolymeren besteht. Bei der Extraktion werden auch aliphatische und olefinische Oligomere, insbesondere isotakti-

entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von 3,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Vergleichsbeispiel 5 nicht geändert.

5 **Vergleichsbeispiel 8**

Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 5 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt das gleiche Polyethylenwachs entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von 4,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Vergleichsbeispiel 5 nicht geändert.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:

15 Schmelzflußindex

Der Schmelzflußindex wurde nach DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C gemessen.

Schmelzpunkt

20 DSC-Messung, Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 °C/min.

Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit

Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird gemäß DIN 53 122 Teil 2 bestimmt.

25

Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von 8,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Vergleichsbeispiel 1 nicht geändert.

5 **Vergleichsbeispiel 4**

Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt Kohlenwasserstoffharz entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von 10,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und
10 die Herstellbedingungen wurden gegenüber Vergleichsbeispiel 1 nicht geändert.

Vergleichsbeispiel 5

Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt das gleiche Polyethylenwachs
15 wie in Beispiel 1 beschrieben entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt an Wachs, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von 1,0 Gew.-%. Die Folie enthielt kein Kohlenwasserstoffharz. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Vergleichsbeispiel 1 nicht geändert.

20 **Vergleichsbeispiel 6**

Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 5 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt das gleiche Polyethylenwachs entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von 2,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die
25 Herstellbedingungen wurden gegenüber Vergleichsbeispiel 5 nicht geändert.

V rgleichsb ispiel 7

Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 5 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt das gleiche Polyethylenwachs

Beispiel 8

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt zusätzlich 10 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffharzes. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Beispiel 9

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt zusätzlich 5 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffharzes. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 enthielt die Folie jetzt keine Zwischenschicht und weder in der Basis noch in der Deckschicht ein Polyethylenwachs. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt Kohlenwasserstoffharz entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von 5,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Vergleichsbeispiel 1 nicht geändert.

Vergleichsbeispiel 3

Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt Kohlenwasserstoffharz

Beispiel 4

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Zwischenschicht enthielt jetzt 13,3 Gew.-% des gleichen Wachses. Die Dicke der Zwischenschicht betrug jetzt jeweils 3µm. Entsprechend
5 betrug der rechnerische Gesamtgehalt an Wachs, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie ca. 4 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Beispiel 5

10 Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Zwischenschicht enthielt jetzt 20 Gew.-% des gleichen Wachses, entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von ca. 3,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

15

Beispiel 6

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 4 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Zwischenschicht enthielt jetzt 20 Gew.-% des gleichen Wachses, entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das
20 Gesamtgewicht der Folie von ca. 6,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 4 nicht geändert.

Beispiel 7

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die
25 Rohstoffmischung der Zwischenschicht enthielt jetzt 27 Gew.-% des gleichen Wachses, entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von ca. 4,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

-26-

		Zwischenschicht:	260 °C
		Temperatur der Abzugswalze:	20 °C
	Längsstreckung:	Temperatur:	110 °C
		Längsstreckverhältnis:	5,5
5	Querstreckung:	Temperatur:	160 °C
		Querstreckverhältnis:	9
	Fixierung:	Temperatur:	140 °C
		Konvergenz:	20 %

- 10 Bei dem Querstreckverhältnis $l_q = 9$ handelt es sich um einen Effektivwert. Dieser Effektivwert berechnet sich aus der Endfolienbreite B, reduziert um die zweifache Säumstreifenbreite b, dividiert durch die Breite der längsgestreckten Folie C, ebenfalls um die zweifache Säumstreifenbreite b reduziert.

15 Beispiel 2

- Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Zwischenschicht enthielt jetzt 10 Gew.-% des gleichen Wachses, entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von ca. 1,5 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und
20 die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Beispiel 3

- Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Zwischenschicht enthielt jetzt 13,3 Gew.-% des gleichen Wachses, entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das
25 Gesamtgewicht der Folie von ca. 2 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

-25-

Rohstoffmischung der Basisschicht B:

- 5 99,85 Gew.-% hochisotaktisches Propylenhomopolymer mit einem Schmelzpunkt von 166 °C und einem Schmelzflußindex von 3,4 g/10min, wobei der n-heptanunlösliche Anteil einen Kettenisotaxie-Index von 98 % hatte
- 0,15 Gew.-% N,N-bis-ethoxyalkylamin (Antistatikum)

Rohstoffmischung der Zwischenschichten Z:

- 10 93,0 Gew.-% isotaktisches Polypropylen der Firma Solvay mit dem Markennamen @PHP 405
- 7,0 Gew.-% Polyethylenwachs mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 500 und Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 1,08

Rohstoffmischung der Deckschichten D:

- 15 ca. 74 Gew.-% statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres mit einem C_2 -Gehalt von 4,5 Gew.-%
- ca. 25 Gew.-% statistisches Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymer mit einem Ethylengehalt von 3 Gew.-% und einem Butylengehalt von 7 Gew.-% (Rest Propylen)
- 20 0,33 Gew.-% SiO_2 als Antiblockmittel mit einer mittleren Teilchengröße von 2 μm
- 1,20 Gew.-% Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 30 000 mm²/s

25 Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

Extrusion:	Temperaturen	Basisschicht:	260 °C
		Deckschichten:	240 °C

-24-

Des weiteren wurde festgestellt, daß andere wünschenswerte Gebrauchseigenschaften der Folie durch das Wachs in der Zwischenschicht nicht beeinträchtigt werden. Die Folie zeichnet sich neben der verbesserten Barriere auch durch eine gute Transparenz, einen hohen Glanz und durch gute
5 Siegeleigenschaften aus.

Von großer Bedeutung ist die Erfindung bei vakuolenhaltigen Folien. Bei diesem Folientyp können die relativ geringen Wachsmengen gemäß der Erfindung trotz der vakuolenhaltigen Basisschicht eine überraschend gute
10 Barrierewirkung entfalten. Herkömmliche vakuolenhaltige Folien, deren Basisschicht mit Wachs versetzt wurde, benötigen gegenüber transparenten Folien erheblich größere Wachsmenge. Vermutlich erzeugen die Vakuolen eine innere Oberfläche, zu der das Wachs migriert.

15 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurde durch Coextrusion der jeweiligen Rohstoffmischungen und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine
20 transparente fünfschichtige Folie mit symmetrischem Aufbau DZBZD mit einer Gesamtdicke von 20 µm hergestellt. Die Deckschichten D hatten eine Dicke von jeweils 0,6 µm, die Zwischenschichten Z hatten jeweils eine Dicke von 1,5µm. Der rechnerische Gehalt an Wachs bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie betrug 1 Gew.-%. Der Wachsgehalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie
25 wird berechnet aus dem Wachsgehalt in der Rohstoffmischung der Zwischenschicht und der Dicke der Zwischenschicht und der Gesamtdicke der Folie.

Die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie zeichnet sich durch ihre gute Barriere gegenüber Wasserdampf aus. Es wurde gefunden, daß die Einarbeitung von Wachs in der Zwischenschicht vorteilhaft gegenüber einer Rezepturierung der Basisschicht mit Wachs als auch vorteilhaft gegenüber einer synergistischen Kombination von Harz und Wachs in der Basisschicht ist. Zum einen kann mit einer vergleichsweise geringen Absolutmenge an Wachs eine hervorragende Barriereverbesserung erzielt werden. Zum anderen ist die Folie außerordentlich kostengünstig herzustellen. Die Barrierewerte können besonders flexibel über die Konzentration und die Dicke der Zwischenschicht eingestellt werden. Dies ermöglicht eine besonders hohe Flexibilität gegenüber Kundenwünschen.

Überraschenderweise genügt die ausschließliche Rezepturierung der Zwischenschicht mit Wachs, um eine gute Barriere zu erzielen. Es wurde gefunden, daß zusätzliche Mengen an Harz in der Zwischenschicht keine weitere Verbesserung der Barriere bewirken. Dies ist um so überraschender als gleichzeitig mit den Untersuchungen zu dieser Anmeldung festgestellt wurde, daß die Kombination von Wachs und Harz in der Basisschicht synergistisch zusammenwirkt. Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß die Wirkungsmechanismen des Wachses in der Zwischenschicht andere sind als in der Basisschicht einer orientierten Folie, wenn gleich auch heute noch nicht wirklich verstanden ist worauf die barriereverbessernde Wirkung des Wachses beruht.

Überraschenderweise müssen weder der Basisschicht noch der Deckschicht zusätzlich die Additive wie Kohlenwasserstoffharze oder Wachse zugesetzt werden, um die gewünschten Barriereeigenschaften sicherzustellen.

-22-

bei 80 bis 150 °C und die Querstreckung vorzugsweise bei 120 bis 170 °C durchgeführt.

5 Bevorzugt wird/werden nach der biaxialen Streckung eine oder beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden corona- oder flammbehandelt. Die Behandlungsintensität liegt im allgemeinen im Bereich von 36 bis 50 mN/m, vorzugsweise 38 bis 45 mN/m.

10 Bei der Coronabehandlung wird zweckmäßigerweise so vorgegangen, daß die Folie zwischen zwei als Elektroden dienenden Leiterelementen hindurchgeführt wird, wobei zwischen den Elektroden eine so hohe Spannung, meist Wechselspannung (etwa 5 bis 20 kV und 5 bis 30 kHz), angelegt ist, daß Sprüh- oder Coronaentladungen stattfinden können. Durch die Sprüh- oder Coronaentladung wird die Luft oberhalb der Folienoberfläche ionisiert und
15 reagiert mit den Molekülen der Folienoberfläche, so daß polare Einlagerungen in der im wesentlichen unpolaren Polymermatrix entstehen.

Für eine Flammbehandlung mit polarisierter Flamme (vgl. US-A-4,622,237) wird eine elektrische Gleichspannung zwischen einem Brenner (negativer Pol)
20 und einer Kühlwalze angelegt. Die Höhe der angelegten Spannung beträgt zwischen 400 und 3 000 V, vorzugsweise liegt sie im Bereich von 500 bis 2 000 V. Durch die angelegte Spannung erhalten die ionisierten Atome eine erhöhte Beschleunigung und treffen mit größerer kinetischer Energie auf die Polymeroberfläche. Die chemischen Bindungen innerhalb des
25 Polymerelementes werden leichter aufgebrochen, und die Radikalbildung geht schneller vonstatten. Die thermische Belastung des Polymeren ist hierbei weitaus geringer als bei der Standardflammbehandlung, und es können Folien erhalten werden, bei denen die Siegeleigenschaften der behandelten Seite sogar besser sind als diejenigen der nicht behandelten Seite.

-21-

5 einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die gegebenenfalls zugesetzten Additive bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein können. Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

10 Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt, was zu einer Orientierung der Molekülketten führt. Das Längsstrecken wird man zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnellaufender Walzen durchführen und das Querstrecken mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckverhältnisse liegen im Bereich von 5,0 bis 9, vorzugsweise 5,5 bis 8,5. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 5,0 bis 9,0, vorzugsweise 6,5 bis 9,0.

20 An die biaxiale Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,1 bis 20 s lang bei einer Temperatur von 60 bis 160 °C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickleinrichtung aufgewickelt.

25 Es hat sich als besonders günstig erwiesen, die Abzugswalze oder -walzen, durch die die ausgepreßte Folie abgekühlt und verfestigt wird, durch einen Heiz- und Kühlkreislauf bei einer Temperatur von 10 bis 100 °C, vorzugsweise 20 bis 70 °C, zu halten.

Die Temperaturen, bei denen Längs- und Querstreckung durchgeführt werden, können in einem relativ großen Bereich variieren und richten sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung

-20-

Geeignete Antiblockmittel sind anorganische Zusatzstoffe wie Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilicat, Aluminiumsilicat, Calciumphosphat und dergleichen und/oder unverträgliche organische Polymerisate wie Polyamide, Polyester, Polycarbonate und dergleichen, bevorzugt werden Benzoguanaminformaldehyd-Polymere, Siliciumdioxid und Calciumcarbonat. Die wirksame Menge an Antiblockmittel, vorzugsweise SiO_2 , liegt im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gewicht der Deckschicht. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und 6 μm , insbesondere 2 und 5 μm , wobei Teilchen mit einer kugelförmigen Gestalt, wie in der EP-A-0 236 945 und der DE-A-38 01 535 beschrieben, besonders geeignet sind.

Die Dicke der Deckschicht/en ist im allgemeinen größer als 0,2 μm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 2 μm , insbesondere 0,5 bis 1,5 μm .

Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polypropylenfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatz. Sie beträgt für transparente Ausführungsformen im allgemeinen 4 bis 80 μm , vorzugsweise 5 bis 50 μm , insbesondere 10 bis 30 μm . Opake/weiße Ausführungsformen sind im allgemeinen 10 bis 150 μm , vorzugsweise 15 bis 100 μm , insbesondere 20 bis 80 μm dick, wobei die Basisschicht etwa 40 bis 95 % der Gesamtfoliendicke ausmacht.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polypropylenfolie nach dem an sich bekannten Coextrusionsverfahren.

Im Rahmen dieses Verfahrens wird zunächst wie beim Coextrusionsverfahren üblich das Polymere bzw. die Polymermischung der einzelnen Schichten in

-19-

weise 2,0 g/10 min bis 15 g/10 min.

Die in der Deckschicht von siegelfähigen Ausführungsformen der Folie eingesetzten vorstehend beschriebenen Co- oder Terpolymeren weisen im
5 allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15 g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 120 bis 140 °C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 120 bis 150 °C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei
10 230 °C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53 735) gemessen.

Gegebenenfalls können alle vorstehend beschriebenen Deckschichtpolymeren in der gleichen Weise wie vorstehend für die Basisschicht beschrieben peroxidisch abgebaut sein, wobei grundsätzlich die gleichen Peroxide
15 verwendet werden. Der Abbaufaktor für die Deckschichtpolymeren liegt im allgemeinen in einem Bereich von 1,5 bis 15, vorzugsweise 1,5 bis 10.

In einer matten Ausführungsform enthält die Deckschicht zusätzlich ein High Density Polyethylen (HDPE), welches mit den vorstehend beschriebenen Deck-
20 schichtpolymeren gemischt oder geblendet wird. Die Zusammensetzung und Einzelheiten der matten Deckschichten sind beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung P 43 13 430.0 beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

25 Die Deckschichten können wie vorstehend für Basis- und Zwischenschicht beschrieben Stabilisatoren, Neutralisationsmittel, Gleitmittel, Antiblockmittel und/oder Antistatika in den entsprechenden Mengen enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Deckschichten nachstehend beschriebene Antiblockmittel.

-18-

wobei insbesondere Propylenhomopolymer oder

statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit

einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 8 Gew.-%, oder

5 statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit

einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder

statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit

10 einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, und

einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren, oder

15 ein Blend aus einem Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymeren und

einem Propylen-Butylen-1-Copolymeren

mit einem Ethylengehalt von 0,1 bis 7 Gew.-%

und einem Propylengehalt von 50 bis 90 Gew.-%

und einem Butylen-1-Gehalt von 10 bis 40 Gew.-%,

20 jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerblends,

bevorzugt sind.

Das in der Deckschicht von nicht siegelfähigen Ausführungsformen der Folie
eingesetzte Propylenhomopolymere enthält zum überwiegenden Teil (minde-
25 stens 98 %) Propylen und besitzt einen Schmelzpunkt von 140 °C oder höher,
vorzugsweise 150 bis 170 °C, wobei isotaktisches Homopolypropylen mit
einem n-heptanlöslichen Anteil von 6 Gew.-% und weniger, bezogen auf das
isotaktische Homopolypropylen, bevorzugt ist. Das Homopolymere hat im all-
gemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 g/10 min bis 20 g/10 min, vorzugs-

-17-

Gegebenenfalls kann die opake Ausführungsform der Folie jedoch in der Zwischenschicht zusätzlich Pigmente, welche im wesentlichen keine Vakuolen erzeugen, enthalten.

5

Als Pigmente werden diejenigen Teilchen eingesetzt, welche vorstehend als Pigmente für die Basisschicht beschrieben sind, wobei TiO_2 als Pigment für die Zwischenschicht besonders bevorzugt ist. Die Zwischenschicht enthält im allgemeinen 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, Pigmente, jeweils

10

bezogen auf das Gewicht der Zwischenschicht.

Die erfindungsgemäße Polypropylenfolie umfaßt weiterhin beidseitig aufgebrachte Deckschichten aus Polymeren aus Olefinen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen.

15

Beispiele für derartige olefinische Polymere sind

ein Propylenhomopolymer oder

ein Copolymer von

Ethylen und Propylen oder

20

Ethylen und Butylen-1 oder

Propylen und Butylen-1 oder

ein Terpolymer von

Ethylen und Propylen und Butylen-1 oder

eine Mischung aus zwei oder mehreren der genannten Homo-, Co- und

25

Terpolymeren oder

ein Blend aus zwei oder mehreren der genannten Homo-, Co- und Terpolymeren, gegebenenfalls gemischt mit einem oder mehreren der genannten Homo-, Co- und Terpolymer n,

-16-

beschriebenen Neutralisationsmittel, Stabilisatoren und Antistatika sowie übliche Gleitmittel in jeweils wirksamen Mengen enthalten.

Gleitmittel sind höhere aliphatische Säureamide, höhere aliphatische
5 Säureester und Metallseifen sowie Silikonöle. Besonders geeignet ist der
Zusatz von höheren aliphatischen Säureamiden und Silikonölen. Aliphatische
Säureamide sind Amide einer wasserunlöslichen Monocarbonsäure mit 8 bis
24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen.
Erucasäureamid, Stearinsäureamid und Ölsäureamid sind bevorzugt.
10 Geeignete Silikonöle sind Polydialkylsiloxane, vorzugsweise
Polydimethylsiloxan, Polymethylphenylsiloxan, olefinmodifiziertes Silikon, mit
Polyethern modifiziertes Silikon wie z. B. Polyethylenglykol und
Polypropylenglykol sowie epoxyamino- und alkoholmodifiziertes Silikon. Die
Viskosität der geeigneten Silikonöle liegt im Bereich von 5 000 bis
15 1 000 000 mm²/s. Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 10.000 bis
100.000 mm²/s ist bevorzugt.

Für die opaken Ausführungsformen der Erfindung ist zu beachten, daß die
20 Zwischenschicht keine vakuoleninizierenden Füllstoffe enthalten sollte, damit
beim Verstrecken der Folie in der Zwischenschicht keine Vakuolen erzeugt
werden. Es wurde gefunden, daß die Vorteile der Erfindung bei einer
vakuolenhaltigen Zwischenschicht beeinträchtigt werden, d. h. daß die Wachse
in der vakuolenhaltigen Zwischenschicht ihre Wirkung nicht in der
25 vorhergesehenen Weise und nicht in dem gewünschten Maße entfalten.
Insbesondere ist die erhöhte Barriere gegenüber Wasserdampf nicht mehr
gewährleistet. Es ist daher für opake Ausführungsformen der Erfindung
wesentlich, daß die Zwischenschicht keine Vakuolen aufweist.

-15-

(Polydispersität) M_w/M_n von unter 2, vorzugsweise 1 bis 1,5. Der Schmelzpunkt liegt im allgemeinen im Bereich von 70 bis 150°C, vorzugsweise 80 bis 100°C.

Paraffine umfassen makrokristalline Paraffine (Paraffinwachse) und
5 mikrokristalline Paraffine (Mikrowachse) mit einem mittleren Molekulargewicht
(Zahlenmittel) von 200 bis 1200. Die makrokristallinen Paraffine werden aus den
Vakuumdestillatfraktionen bei deren Verarbeitung auf Schmieröle gewonnen. Die
mikrokristallinen Paraffine stammen aus den Rückständen der
Vakuumdestillation und den Sedimenten paraffinischer Rohöle (Ausscheidungs-
10 paraffine). Die makrokristallinen Paraffine bestehen überwiegend aus n-
Paraffinen, die zusätzlich je nach Raffinationsgrad iso-Paraffine, Naphtene und
Alkyларомaten enthalten. Die mikrokristallinen Paraffine bestehen aus einem
Gemisch von Kohlenwasserstoffe, die bei Raumtemperatur vorwiegend fest sind.
Anders als bei den makrokristallinen Paraffinen sind die iso-Paraffine und
15 naphtenische Paraffine vorherrschend. Die mikrokristallinen Paraffine zeichnen
sich durch das Vorhandensein von kristallisationshemmenden, stark verzweigten
iso-Paraffinen und Naphtenen aus. Für die Zwecke der Erfindung sind Paraffine
mit einem Schmelzpunkt von 60 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 85°C besonders
geeignet.

20

Es wurde gefunden, daß die Wachse die gewünschte barriereverbessernde
Wirkung in der Zwischenschicht nur entfalten wenn das mittlere Molekulargewicht
(Zahlenmittel) im Bereich von 200 bis 1200 liegt. Wachse mit einem höheren
Molekulargewicht verbessern zwar die Reibung einer Folie zeigen aber keine
25 Auswirkung auf die Barriere der Folie.

Zusätzlich zu dem erfindungswesentlichen Wachs kann die Zwischenschicht
weitere übliche Additive wie z.B. die vorstehend für die Basisschicht

Parameter aber nicht völlig unabhängig voneinander gewählt werden können. Es ist darauf zu achten, daß die vorteilhaften Mindestmengen an Wachs, bezogen auf die Folie, erreicht werden.

- 5 Die Zwischenschicht enthält im allgemeinen 3 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, Wachs bezogen auf das Gewicht der Zwischenschicht, wobei wie bereits betont die Menge an Wachs vorteilhaft so gewählt werden muß, daß die Folie - wie oben beschrieben - insgesamt die Mindestmenge an Wachs in Abhängigkeit ihrer Gesamtdicke enthält.

10

Die Dicke der Zwischenschicht liegt im allgemeinen in einem Bereich von 0,2 bis 10 μm , vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 5 μm , insbesondere im Bereich von 0,5 bis 3 μm , wobei die Dicke der Zwischenschicht nach den vorstehend erläuterten Kriterien ausgewählt wird.

15

Wachse umfassen im Sinne der vorliegenden Erfindung Polyethylenwachse und/oder Paraffine (makrokristalline und mikrokristalline Paraffine) mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 200 bis 1200.

20

Polyethylenwachse sind niedrigmolekulare Polymere die im wesentlichen aus Ethyleneinheiten aufgebaut und teil- oder hochkristallin sind. Die Polymerketten aus den Ethyleneinheiten sind langgestreckte Moleküle die verzweigt sein können, wobei kürzere Seitenketten überwiegen. Im allgemeinen werden Polyethylenwachse durch direkte Polymerisation des Ethylens, gegebenenfalls unter Einsatz von Reglern, oder durch Depolymerisation von Polyethylenen mit höheren Molmassen hergestellt. Erfindungsgemäß haben die Polyethylenwachse ein mittleres Molekulargewicht M_n (Zahlenmittel) von 200 bis 1200, vorzugsweise von 400 bis 600 und vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung

25

-13-

allgemeinen in einem Bereich von 1,5 bis 15, vorzugsweise 1,5 bis 10.

Erfindungsgemäß enthält die Folie in ihrer Zwischenschicht ein Wachs zur Verbesserung der Wasserdampfbarriere. Es wurde gefunden, daß die
5 gewünschte Barrierewirkung besonders effektiv ist, wenn eine gewisse Mindestmenge an Wachs, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, nicht unterschritten wird, wobei diese Mindestmenge unter anderem von der Foliendicke abhängig ist.

10 Folien mit einer Gesamtdicke von bis zu 25 µm sollen vorteilhafter Weise mindesten 0,5 Gew.-% Wachs, bezogen auf das Gewicht der Folie enthalten. Folien mit einer Gesamtdicke von >25 bis 60 µm sollen vorteilhafter Weise mindesten 0,2 Gew.-% Wachs, bezogen auf das Gewicht der Folie enthalten. Folien mit einer Gesamtdicke von >60 µm sollen vorteilhafter Weise
15 mindestens 0,1 Gew.-% Wachs, bezogen auf das Gewicht der Folie enthalten.

Diese, je nach Foliendicke ausgewählte vorteilhafte Wachsmenge wird erfindungsgemäß der/den Zwischenschicht/en zugesetzt. Überraschenderweise ist es dadurch möglich, die Absolutmenge an Wachs in
20 der Folie zur Erzielung guter Barrierewerte stark zu verringern. Dadurch wird eine Beeinträchtigung anderer Folieneigenschaften vermieden.

Die vorstehend angegebenen auf das Gewicht der Folie bezogenen Mindestmengen an Wachs können entweder durch die entsprechende
25 Konzentration an Wachs in der Zwischenschicht oder durch eine variierende Dicke der Zwischenschicht bei gegebener Wachskonzentration auf den effektivsten Bereich eingestellt werden. Somit können sowohl die Wachskonzentration in der Zwischenschicht als auch die Dicke der Zwischenschicht in weiten Bereichen variiert werden, wobei diese beiden

-12-

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerblends, bevorzugt sind.

Das in der Zwischenschicht eingesetzte Propylenhomopolymere enthält zum
5 überwiegenden Teil (mindestens 98 %) Propylen und besitzt einen Schmelzpunkt von 140 °C oder höher, vorzugsweise 150 bis 170 °C, wobei isotaktisches Homopolypropylen mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 6 Gew.-% und weniger, bezogen auf das isotaktische Homopolypropylen, bevorzugt ist. Das Homopolymere hat im allgemeinen einen Schmelzflußindex von
10 1,5 g/10 min bis 20 g/10 min, vorzugsweise 2,0 g/10 min bis 15 g/10 min. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das in der Zwischenschicht eingesetzte Propylenhomopolymer hochisotaktisch. Für derartige hochisotaktische Propylenhomopolymer beträgt der mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmte Kettenisotaxie-Index des n-heptanunlöslichen Anteils des
15 Polypropylens mindestens 95 %, vorzugsweise 96 bis 99 %.

Die in der Zwischenschicht eingesetzten vorstehend beschriebenen Co- oder Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis
20 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15 g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 120 bis 140 °C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 120 bis 150 °C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230 °C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53 735) gemessen.

25

Gegebenenfalls können alle vorstehend beschriebenen Zwischenschichtpolymeren in der gleichen Weise wie vorstehend für die Basisschicht beschrieben peroxidisch abgebaut sein, wobei grundsätzlich die gleichen Peroxide verwendet werden. Der Abbaufaktor für die Zwischenschichtpolymeren liegt im

-11-

Ethylen und Butylen-1 oder
Propylen und Butylen-1 oder
ein Terpolymer von

Ethylen und Propylen und Butylen-1 oder
eine Mischung aus zwei oder mehreren der genannten Homo-, Co- und
Terpolymeren oder

ein Blend aus zwei oder mehreren der genannten Homo-, Co- und Ter-
polymeren, gegebenenfalls gemischt mit einem oder mehreren der ge-
nannten Homo-, Co- und Terpolymeren,

wobei insbesondere Propylenhomopolymer oder

statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit

einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis
8 Gew.-%, oder

statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit

einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 4 bis
20 Gew.-%,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder

statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit

einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis
6 Gew.-%, und

einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis
20 Gew.-%,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren, oder

ein Blend aus einem Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymeren und

einem Propylen-Butylen-1-Copolymeren

mit einem Ethylengehalt von 0,1 bis 7 Gew.-%

und einem Propylengehalt von 50 bis 90 Gew.-%

und einem Butylen-1-Gehalt von 10 bis 40 Gew.-%,

-10-

Weiß/opake Folien, welche mit vakuoleninizierenden Teilchen und mit Pigment ausgerüstet sind, enthalten die vakuoleninizierenden Teilchen in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, und Pigmente in einer Menge von 1 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%.

Die Dichte der opaken bzw. weißen Folien kann innerhalb weiter Grenzen variieren und hängt von der Art und der Menge der Füllstoffe ab. Die Dichte liegt im allgemeinen im Bereich von 0,4 bis 1,1 g/cm³. Pigmentierte Folien haben eine Dichte in der Größenordnung von 0,9 g/cm³ oder darüber, vorzugsweise im Bereich von 0,9 bis 1,1 g/cm³. Folien, welche nur vakuoleninizierende Teilchen enthalten, haben eine Dichte von kleiner 0,9 g/cm³. Für Verpackungsfolien mit einem Gehalt an vakuoleninizierenden Teilchen von 2 bis 5 Gew.-% liegt die Dichte im Bereich von 0,6 bis 0,85 g/cm³. Für Folien mit einem Gehalt an vakuoleninizierenden Teilchen von 5 bis 14 Gew.-% liegt die Dichte im Bereich von 0,4 bis 0,8 g/cm³. Folien, welche Pigmente und vakuoleninizierende Teilchen enthalten, haben eine Dichte im Bereich von 0,5 bis 0,85 g/cm³, je nach Verhältnis von Pigmentgehalt zu Gehalt an vakuoleninizierenden Teilchen.

Die erfindungsgemäße Polypropylenfolie umfaßt weiterhin mindestens eine auf der Basisschicht aufgebrachte Zwischenschicht aus Polymeren aus Olefinen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für derartige olefinische Polymere sind
ein Propylenhomopolymer oder
ein Copolymer von
Ethylen und Propylen oder

Titandioxid, worunter Weißpigmente wie Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Titandioxid und Bariumsulfat bevorzugt eingesetzt werden.

Opake Ausführungsformen der Folien enthalten vakuoleninizierende Teilchen, welche mit der Polymermatrix unverträglich sind und beim Verstrecken der Folien zur Bildung von vakuolenartigen Hohlräumen führen, wobei Größe, Art und Anzahl der Vakuolen vom Material und von der Größe der festen Teilchen und den Streckbedingungen wie Streckverhältnis und Strecktemperatur abhängig sind. Die Vakuolen geben den Folien ein charakteristisches perlmuttartiges, opakes Aussehen, welches durch Lichtstreuung an den Grenzflächen Vakuole/Polymermatrix entsteht. Im allgemeinen beträgt der mittlere Teilchendurchmesser der vakuoleninizierenden Teilchen 1 bis 6 μm , vorzugsweise 1,5 bis 5 μm . Die Basisschicht enthält vakuoleninizierende Teilchen im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%.

Übliche vakuoleninizierende Teilchen der Basisschicht sind anorganische und/oder organische, mit Polypropylen unverträgliche Materialien wie - Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum), Siliciumdioxid und Titandioxid, worunter Calciumcarbonat, Siliciumdioxid und Titandioxid bevorzugt eingesetzt werden. Als organische Füllstoffe kommen die üblicherweise verwendeten, mit dem Polymeren der Basisschicht unverträglichen Polymeren in Frage, insbesondere solche wie HDPE, Polyester, Polystyrole, Polyamide, halogenierte organische Polymere, wobei Polyester wie beispielsweise Polybutylen- oder Polyethylenterephthalate bevorzugt sind. "Unverträgliche Materialien bzw. unverträgliche Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß das Material bzw. das Polymere in der Folie als separates Teilchen bzw. als separate Phase vorliegt.

-8-

Teilhydrierungen vorgenommen werden.

Als Kohlenwasserstoffharze werden außerdem Styrolhomopolymerisate, Styrolcopolymerisate, Cyclopentadienhomopolymerisate, Cyclopentadien-
5 copolymerisate und/oder Terpenpolymerisate mit einem Erweichungspunkt von jeweils oberhalb 120°C eingesetzt (bei den ungesättigten Polymerisaten ist das hydrierte Produkt bevorzugt). Ganz besonders bevorzugt werden die Cyclopentadienpolymerisate mit einem Erweichungspunkt von mindestens 125 °C oder Copolymerisate aus α -Methylstyrol und Vinyltoluol mit einem
10 Erweichungspunkt von 110 bis 160 °C in der Basisschicht eingesetzt.

In einer weißen oder opaken bzw. weiß/opaken Ausführungsform der erfindungsgemäßen Folie enthält die Basisschicht zusätzlich Pigmente und/oder vakuoleninizierende Teilchen. Solche Folien haben eine
15 Lichtdurchlässigkeit nach ASTM-D 1033-77 von höchstens 50 %, vorzugsweise von höchstens 70 %.

Pigmente umfassen solche Teilchen, die im wesentlichen nicht zur Vakuolenbildung beim Verstrecken führen. Die färbende Wirkung der Pigmente wird durch
20 die Teilchen selbst verursacht. Der Begriff "Pigment" ist im allgemeinen an eine Teilchengröße von 0,01 bis maximal 1 μm gebunden und umfaßt sowohl sogenannte "Weißpigmente", welche die Folien weiß einfärben, als auch "Buntpigmente". Die Basisschicht enthält Pigmente im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die
25 Basisschicht.

Übliche Pigmente sind Materialien wie z. B. Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum), Siliciumdioxid und

Unter den zahlreichen Harzen sind Kohlenwasserstoffharze in Form der Erd-
ölharze (Petroleumharze), Styrolharze, Cyclopentadienharze und Terpenharze
(diese Harze sind in Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage,
5 Band 12, Seiten 525 bis 555, beschrieben) bevorzugt.

Die Erdölharze sind solche Kohlenwasserstoffharze, die durch Polymerisation
von tiefzersetzten (deep-decomposed) Erdölmaterialien in Gegenwart eines
Katalysators hergestellt werden. Diese Erdölmaterialien enthalten gewöhnlich
10 ein Gemisch von harzbildenden Substanzen wie Styrol, Methylstyrol,
Vinyltoluol, Inden, Methylin, Butadien, Isopren, Piperylen und Pentylen. Die
Styrolharze sind Homopolymere von Styrol oder Copolymere von Styrol mit
anderen Monomeren wie Methylstyrol, Vinyltoluol und Butadien. Die Cyclo-
pentadienharze sind Cyclopentadienhomopolymere oder
15 Cyclopentadiencopolymere, die aus Kohlenteerdestillaten und zerlegtem
Erdölgas erhalten werden. Diese Harze werden hergestellt, indem die
Materialien, die Cyclopentadien enthalten, während einer langen Zeit bei hoher
Temperatur gehalten werden. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur
können Dimere, Trimere oder Oligomere erhalten werden.

20 Die Terpenharze sind Polymerisate von Terpenen, d. h. Kohlenwasserstoffen
der Formel $C_{10}H_{16}$, die in fast allen etherischen Ölen oder ölhaltigen Harzen von
Pflanzen enthalten sind, und phenolmodifizierte Terpenharze. Als spezielle
Beispiele der Terpene sind Pinen, α -Pinen, Dipenten, Limonen, Myrcen, Cam-
25 phen und ähnliche Terpene zu nennen. Bei den Kohlenwasserstoffharzen kann
es sich auch um die sogenannten modifizierten Kohlenwasserstoffharze
handeln. Die Modifizierung erfolgt im allgemeinen durch Reaktion der Rohstoffe
vor der Polymerisation, durch Einführung spezieller Monomere oder durch
Reaktion des polymerisierten Produkts, wobei insbesondere Hydrierungen oder

Bevorzugte Antistatika sind die im wesentlichen geradkettigen und gesättigten aliphatischen, tertiären Amine mit einem aliphatischen Rest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit w-Hydroxy-(C₁-C₄)-alkyl-Gruppen substituiert sind, wobei N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-alkylamine mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest besonders geeignet sind. Weiterhin sind als Antistatika Monoester aus Glycerin und aliphatischen Fettsäuren geeignet, wobei Fettsäurereste mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen bevorzugt sind. Insbesondere ist Glycerinmonostearat bevorzugt.

Die harzmodifizierten Ausführungsformen enthalten das Harz in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Basisschicht.

Kohlenwasserstoffharze sind niedermolekulare Polymere, deren mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) im allgemeinen in einem Bereich von 300 bis 8 000, vorzugsweise 400 bis 5 000, vorzugsweise 500 bis 2 000, liegt. Damit ist das mittlere Molekulargewicht der Harze deutlich niedriger als das der Propylenpolymeren, welche die Hauptkomponente der einzelnen Folienschichten bilden und im allgemeinen ein mittleres Molekulargewicht von über 100 000 haben.

Als Harze sind Kohlenwasserstoffharze bevorzugt, welche gegebenenfalls teilweise und vorzugsweise vollständig hydriert sind. Als Harze kommen grundsätzlich synthetische Harze oder Harze natürlichen Ursprungs in Frage. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, Harze mit einem Erweichungspunkt von >80 °C (gemessen nach DIN 1995-U4 bzw. ASTM E-28) einzusetzen, wobei solche mit einem Erweichungspunkt von 100 bis 180 °C, insbesondere 120 bis 160 °C, bevorzugt sind.

-5-

Als organische Peroxide sind Dialkylperoxide besonders bevorzugt, wobei unter einem Alkylrest die üblichen gesättigten geradkettigen oder verzweigten niederen Alkylreste mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen verstanden werden. Insbesondere sind 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexan oder Di-t-butylperoxid bevorzugt.

Im allgemeinen enthält die Basisschicht übliche Stabilisatoren und Neutralisationsmittel in jeweils wirksamen Mengen sowie gegebenenfalls Antistatikum und/oder Kohlenwasserstoffharz. Alle nachstehenden Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Gewicht der Basisschicht.

Als Stabilisatoren können die üblichen stabilisierend wirkenden Verbindungen für Ethylen-, Propylen- und andere Olefinpolymere eingesetzt werden. Deren Zusatzmenge liegt zwischen 0,05 und 2 Gew.-%. Besonders geeignet sind phenolische Stabilisatoren, phosphitische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-%, und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythrityl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxy-phenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft.

Neutralisationsmittel sind vorzugsweise Dihydrotalcit, Calciumstearat und/oder Calciumcarbonat einer mittleren Teilchengröße von höchstens 0,7 µm, einer absoluten Teilchengröße von kleiner 10µm und einer spezifischen Oberfläche von mindestens 40 m²/g. Im allgemeinen enthält die Folie 0,02 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,03 bis 1 Gew.-% Neutralisationsmittel.

-4-

Propylenhomopolymere einen Schmelzpunkt von 140 bis 170 °C, vorzugsweise von 150 bis 165 °C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C) von 1,5 bis 20 g/10 min, vorzugsweise von 2 bis 15 g/10 min. Der n-heptanlösliche Anteil des isotaktischen Polymeren beträgt
5 im allgemeinen 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Polymere.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das eingesetzte Propylenhomopolymere hochisotaktisch. Für derartige hochisotaktische Propylenhomopolymere beträgt der mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmte
10 Kettenisotaxie-Index des n-heptanunlöslichen Anteils des Polypropylens mindestens 95 %, vorzugsweise 96 bis 99 %.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Folie wird das Propylenhomopolymeren der Basisschicht peroxidisch abgebaut.
15

Ein Maß für den Grad des Abbaus des Polymeren ist der sogenannte Abbaufaktor A, welcher die relative Änderung des Schmelzflußindex nach DIN 53 735 des Polypropylens, bezogen auf das Ausgangspolymere, angibt.

20

$$A = \frac{MFI_2}{MFI_1}$$

MFI₁ = Schmelzflußindex des Propylenpolymeren vor dem Zusatz des organischen Peroxids

25 MFI₂ = Schmelzflußindex des peroxidisch abgebauten Propylenpolymeren

Im allgemeinen liegt der Abbaufaktor A des eingesetzten Propylenpolymeren in einem Bereich von 1,5 bis 15, vorzugsweise 1,5 bis 10.

-3-

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Polypropylen-Mehrschichtfolie der eingangs genannten Gattung, deren kennzeichnendes Merkmal darin besteht, daß die Zwischenschicht ein Wachs mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) M_n von 200 bis 1200 enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Folie aus einer Basisschicht B, beidseitig darauf aufgetragenen Zwischenschichten Z und auf den Zwischenschichten aufgetragenen Deckschichten D, d. h. einem fünfschichtigen symmetrischen Aufbau DZBZD. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht die Folie aus einer Basisschicht B, einer einseitig darauf aufgetragenen Zwischenschicht Z und auf der Basis- und der Zwischenschicht aufgetragenen Deckschichten D gemäß DBZD. Gegebenenfalls können diese Grundaufbauten aus drei, vier oder fünf Schichten weitere Zwischenschichten enthalten.

Die Basisschicht der Folie enthält im allgemeinen mindestens 70 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 98 Gew.-%, insbesondere 80 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Basisschicht, eines nachstehend beschriebenen Propylenpolymeren.

Dieses Propylenpolymer enthält mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 94 bis 100 Gew.-%, insbesondere 98 bis 100 Gew.-%, Propylen. Der entsprechende Comonomergehalt von höchstens 10 Gew.-% bzw. 0 bis 6 Gew.-% bzw. 0 bis 2 Gew.-% besteht, wenn vorhanden, im allgemeinen aus Ethylen. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Propylenpolymere.

Unter den vorstehend genannten Propylenpolymeren sind isotaktische Propylenhomopolymere für die Basisschicht bevorzugt. Im allgemeinen hat das

-2-

deutlich kleiner als 5 000, bevorzugt kleiner als 1 000, und beträgt beispielsweise 600. Der Erweichungspunkt des Harzes liegt bei 120 bis 140 °C.

Die US 5,155,160 beschreibt die Verbesserung der Barriereigenschaften durch die Zugabe von Wachs in nicht orientierten Polypropylenfolien. Als Wachse werden Paraffinwachse und Polyethylenwachse mit einem Molekulargewicht von 300 bis 800 beschrieben. Die Barriere soll unter 0,2 g/100 square inches /24 hours liegen.

Es besteht ein kontinuierlicher Bedarf die Wasserdampfbarriere von biaxial orientierten Verpackungsfolien aus Polypropylen weiter zu verbessern. Alle bisher bekannten Methoden reduzieren die Wasserdampfbarriere noch nicht in dem gewünschten Maße oder beeinträchtigen andere wesentliche Folieneigenschaften in nicht akzeptabler Weise.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, eine biaxial orientierte Polypropylenfolie zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine gute Barriere, insbesondere gegenüber Wasserdampf auszeichnet und gute mechanische Eigenschaften aufweist. Die Folie muß lauf- und verfahrenssicher bei Produktionsgeschwindigkeiten von bis zu 400 m/min herstellbar sein. Andere physikalische Folieneigenschaften, die im Hinblick auf ihre Verwendung als Verpackungsfolie gefordert sind, dürfen nicht nachteilig beeinflußt werden. Die Folie soll einen hohen Glanz, keine optischen Defekte in Form von Stippen oder Blasen, eine gute Kratzfestigkeit, bei einer niedrigen Foliendicke einen störungsfreien Lauf auf schnellaufenden Verpackungsmaschinen und für transparente Ausführungsformen eine niedrige Folientrübung aufweisen. Darüber hinaus dürfen die Siegeleigenschaften nicht nachteilig beeinflußt werden.

-1-

Mehrschichtige biaxial orientierte Polypropylenfolie mit verbesserter Barriere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft eine mehrschichtige biaxial orientierte Polypropylenfolie aus einer Basisschicht und mindestens einer siegelfähigen Deckschicht und mindestens einer Zwischenschicht gemäß einem Schichtaufbau BZD, welche in ihrer Zwischenschicht Wachs enthält

Die Verbesserung der Barriereigenschaften von Folien, insbesondere von Folien für den Verpackungssektor, hat in letzter Zeit an Bedeutung zugenommen. Aus Kosten- und aus Umweltgründen wünscht die Verpackungsindustrie immer dünnere Folien bei gleichbleibenden bzw. verbesserten Barriereigenschaften, insbesondere hinsichtlich Durchtritt von Wasserdampf.

Die Barriere von boPP-Folien hinsichtlich Wasserdampf (WDD) und Sauerstoff (SDD) nimmt mit der Foliendicke ab. Im üblichen Dickenbereich von boPP-Folien (4 bis 100 μm) besteht zwischen der Wasserdampfbarriere (WDD) und der Dicke (d) näherungsweise ein hyperbolischer Zusammenhang ($\text{WDD} \times d = \text{const.}$). Die Konstante hängt im wesentlichen von der Rohstoffzusammensetzung und den Streckbedingungen ab. Für boPP-Verpackungsfolien nach dem Stand der Technik hat die Konstante einen Wert von etwa: $\text{const.} = 28 \text{ g} \times \text{mm} / \text{m}^2 \times d$. Die Wasserdampfdurchlässigkeit wurde hierbei nach DIN 53 122 gemessen.

In der US-A-4,921,749 (= EP-A-0 247 898) wird eine siegelfähige boPP-Folie mit verbesserten mechanischen und optischen Eigenschaften beschrieben. Ebenfalls verbessert sind die Siegelbarkeit der Folie und die Durchlässigkeit für Wasserdampf und Sauerstoff. Sämtliche Verbesserungen resultieren aus der Zugabe eines niedrigmolekularen Harzes in die Basisschicht. Der Harzanteil beträgt dabei zwischen 3 und 30 Gew.-%. Das Harz hat ein Molekulargewicht

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Zeichen

PCT/EP 99/05910

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9910172	A	04-03-1999	AU	8410098 A	16-03-1999
WO 9903673	A	28-01-1999	AU	8380498 A	10-02-1999
WO 9627491	A	12-09-1996	BR	9507710 A	19-08-1997
			EP	0758949 A	26-02-1997
			WO	9506556 A	09-03-1995
US 5141801	A	25-08-1992	AT	97938 T	15-12-1993
			AU	612502 B	11-07-1991
			AU	3798889 A	10-01-1991
			CA	1340116 A	03-11-1998
			DE	68911023 D	13-01-1994
			DE	68911023 T	07-04-1994
			EP	0341188 A	08-11-1989
			ES	2060806 T	01-12-1994
			JP	1290410 A	22-11-1989
			JP	2609545 B	14-05-1997
			US	5106677 A	21-04-1992
			US	5155160 A	13-10-1992
EP 0594083	A	27-04-1994	BR	9304279 A	15-11-1994
			CA	2108397 A	17-04-1994

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Zeichen

PCT/EP 99/05910

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B27/18 B32B27/32 B65D65/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B32B B65D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 99 10172 A (MOBIL OIL CORP) 4. März 1999 (1999-03-04) Seite 2, Zeile 2 -Seite 4, Zeile 19; Ansprüche; Beispiele Seite 6, Zeile 30 -Seite 7, Zeile 2 ---	1-19
P, X	WO 99 03673 A (MOBIL OIL CORP) 28. Januar 1999 (1999-01-28) das ganze Dokument --- -/--	1-19

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

1 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Januar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pamies Olle, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
Y	WO 96 27491 A (QUANTUM CHEM CORP ;DAVIS ALAN M (US); KRIGAS THOMAS M (US)) 12. September 1996 (1996-09-12) Seite 1, Zeile 9 - Zeile 15; Ansprüche 37-42 Seite 4, Zeile 16 - Zeile 17 Seite 5, Zeile 10 -Seite 7, Zeile 17 Beispiele, insbesondere nr. 11 und 12 Seite 8, Zeile 4 -Seite 11, Zeile 21 ---	1-19
Y	US 5 141 801 A (TAKESHITA KENNETH ET AL) 25. August 1992 (1992-08-25) das ganze Dokument ---	1-19
A	EP 0 594 083 A (HERCULES INC) 27. April 1994 (1994-04-27) Zusammenfassung; Ansprüche 1,8,11,12,15-17 Seite 3, Zeile 50 - Zeile 57 -----	1-19

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B32B 27/18, 27/32, B65D 65/40</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/09329 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Februar 2000 (24.02.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05910 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. August 1999 (11.08.99) (30) Prioritätsdaten: 198 36 657.4 13. August 1998 (13.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST TRESPAPHAN GMBH [DE/DE]; Bergstrasse, D-66539 Neunkirchen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPEITH-HERFURTH, An- gela [DE/DE]; Ernst Ludwig Strasse 10, D-63329 Egelsbach (DE). BUNK, Stefan [DE/DE]; Justus von Liebig Strasse 3, D-66346 Püttlingen (DE). HANSOHN, Robert [DE/DE]; Am Marktplatz 13, D-66459 Kirkel (DE). (74) Anwälte: LUDERSCHMIDT, Wolfgang usw.; John-F.-Kennedy-Strasse 4, D-65189 Wiesbaden (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: MULTI-LAYER BIAXIALLY ORIENTED POLYPROPYLENE FILM HAVING AN IMPROVED BARRIER, A METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND THE USE THEREOF (54) Bezeichnung: MEHRSCICHTIGE BIAXIAL ORIENTIERTE POLYPROPYLENFOLIE MIT VERBESSERTER BARRIERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG (57) Abstract The invention relates to a multi-layer, sealable, biaxially oriented polypropylene film having improved barrier properties which is constructed of a base layer, of at least one sealable covering layer and of at least one intermediate layer. The intermediate layer contains a wax with an average molecular weight Mn ranging from 200 to 1200. The invention also relates to a method for producing the film and to the use thereof. (57) Zusammenfassung Siegefähige biaxial orientierte Polypropylenfolie mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Barriere. Es wird eine mehrschichtige, siegefähige biaxial orientierte Polypropylenfolie beschrieben, welche aus einer Basisschicht und mindestens einer siegefähigen Deckschicht und mindestens einer Zwischenschicht aufgebaut ist. Die Zwischenschicht enthält ein Wachs mit einem mittleren Molekulargewicht Mn von 200 bis 1200. Es wird ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der Folie und ihre Verwendung beschrieben.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Feld Nr. VI PRIORITÄTSANSPRUCH		<input type="checkbox"/> Weitere Prioritätsansprüche sind im Zusatzfeld angegeben.		
Anmeldedatum der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	Aktenzeichen der früheren Anmeldung	Ist die frühere Anmeldung eine:		
		ationale Anmeldung: Staat	regionale Anmeldung: * regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
Zeile (1) 13 AUG 1998 (13.08.1998)	198 36 657.4	DE		
Zeile (2)				
Zeile (3)				

☐ Das Anmeldeamt wird ersucht, eine beglaubigte Abschrift der oben in der (den) Zeile(n) _____ bezeichneten früheren Anmeldung(en) zu erstellen und dem internationalen Büro zu übermitteln (nur falls die frühere Anmeldung(en) bei dem Amt eingereicht worden ist(sind), das für die Zwecke dieser internationalen Anmeldung Anmeldeamt ist)

* Falls es sich bei der früheren Anmeldung um eine ARIPO-Anmeldung handelt, so muß in dem Zusatzfeld mindestens ein Staat angegeben werden, der Mitgliedstaat der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutz des gewerblichen Eigentums ist und für den die frühere Anmeldung eingereicht wurde.

Feld Nr. VII INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

Wahl der internationalen Recherchenbehörde (ISA)
(falls zwei oder mehr als zwei internationale Recherchen-
behörden für die Ausführung der internationalen Recherche
zuständig sind, geben Sie die von Ihnen gewählte Behörde an;
der Zweibuchstaben-Code kann benutzt werden):

Antrag auf Nutzung der Ergebnisse einer früheren Recherche; Bezugnahme auf diese
frühere Recherche (falls eine frühere Recherche bei der internationalen Recherchenbehörde
beantragt oder von ihr durchgeführt worden ist):

Datum (Tag/Monat/Jahr) Aktenzeichen Staat (oder regionales Amt).

ISA / EPA

Feld Nr. VIII KONTROLLISTE; EINREICHUNGSSPRACHE

Diese internationale Anmeldung enthält
die folgende Anzahl von Blättern:

Antrag : 4
Beschreibung (ohne
Sequenzprotokollteil) : 39
Ansprüche : 3
Zusammenfassung : 1
Zeichnungen :
Sequenzprotokollteil
der Beschreibung :
Blattzahl insgesamt : 47

Dieser internationalen Anmeldung liegen die nachstehend angekreuzten Unterlagen bei:

- ☒ Blatt für die Gebührenberechnung
- ☒ Gesonderte unterzeichnete Vollmacht
- ☒ Kopie der allgemeinen Vollmacht; Aktenzeichen (falls vorhanden):
- ☐ Begründung für das Fehlen einer Unterschrift
- ☒ Prioritätsbeleg(e), in Feld Nr. VI durch
folgende Zeilennummer gekennzeichnet:
- ☐ Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache:
- ☐ Gesonderte Angaben zu hinterlegten Mikroorganismen oder anderem biologischen Material
- ☐ Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen in computerlesbarer Form
- ☐ Sonstige (einzeln aufführen):

Abbildung der Zeichnungen, die
mit der Zusammenfassung
veröffentlicht werden soll (Nr.):

Sprache, in der die
internationale Anmeldung
eingereicht wird: deutsch

Feld Nr. IX UNTERSCHRIFT DES ANMELDERS ODER DES ANWALTS

Der Name jeder unterzeichnenden Person ist neben der Unterschrift zu wiederholen, und es ist anzugeben, sofern sich dies nicht eindeutig
aus dem Antrag ergibt, in welcher Eigenschaft die Person unterzeichnet.

Viola Kremer

Viola Kremer
(38057)

Vom Anmeldeamt auszufüllen		2. Zeichnungen <input type="checkbox"/> einge- gangen: <input type="checkbox"/> nicht einge- gangen:
1. Datum des tatsächlichen Eingangs dieser internationalen Anmeldung:	11 AUG 1999 (11.08.99)	
3. Geändertes Eingangsdatum aufgrund nachträglich, jedoch fristgerecht eingegangener Unterlagen oder Zeichnungen zur Vervollständigung dieser internationalen Anmeldung:		
4. Datum des fristgerechten Eingangs der angeforderten Richtigstellungen nach Artikel 11(2) PCT:		
5. Internationale Recherchenbehörde (falls zwei oder mehr zuständig sind):	ISA /	6. <input type="checkbox"/> Übermittlung des Recherchenexemplars bis zur Zahlung der Recherchegebühr aufgeschoben

Vom Internationalen Büro auszufüllen
Datum des Eingangs des Aktenexemplars beim Internationalen Büro:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Feld Nr. V BESTIMMUNG VON STAATEN

Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen (bitte die entsprechenden Kästchen ankreuzen; wenigstens ein Kästchen muß angekreuzt werden):

Regionales Patent

- ☒ **AP ARIPO-Patent:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenia, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swasiland, UG Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Harare-Protokolls und des PCT ist
- ☒ **EA Eurasisches Patent:** AM Armenien, AZ Aserbaidshan, BY Belarus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik Moldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan, TM Turkmenistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Eurasischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **EP Europäisches Patent:** AT Österreich, BE Belgien, CH und LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, DE Deutschland, DK Dänemark, ES Spanien, FI Finnland, FR Frankreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland, IE Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NL Niederlande, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkommens und des PCT ist
- ☒ **OA OAPI-Patent:** BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Zentralafrikanische Republik, CG Kongo, CI Côte d'Ivoire, CM Kamerun, GA Gabun, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal, TD Tschad, TG Togo und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat der OAPI und des PCT ist (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben)

Nationales Patent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der gepunkteten Linie angeben):

- | | |
|---|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> AE Vereinigte Arabische Emirate | <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia |
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanien | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Armenien | <input checked="" type="checkbox"/> LT Litauen |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Österreich | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxemburg |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australien | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettland |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Aserbaidshan | <input checked="" type="checkbox"/> MD Republik Moldau |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnien-Herzegowina | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagaskar |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbados | <input checked="" type="checkbox"/> MK Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarien | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolei |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brasilien | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Belarus | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexiko |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Kanada | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norwegen |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH und LI Schweiz und Liechtenstein | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Neuseeland |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN China | <input checked="" type="checkbox"/> PL Polen |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Kuba | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ Tschechische Republik | <input checked="" type="checkbox"/> RO Rumänien |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Deutschland | <input checked="" type="checkbox"/> RU Russische Föderation |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Dänemark | <input checked="" type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estland | <input checked="" type="checkbox"/> SE Schweden |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Spanien | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapur |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finnland | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slowenien |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB Vereinigtes Königreich | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slowakei |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenada | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Georgien | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadschikistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambia | <input checked="" type="checkbox"/> TR Türkei |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Kroatien | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinidad und Tobago |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Ungarn | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonesien | <input checked="" type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israel | <input checked="" type="checkbox"/> US Vereinigte Staaten von Amerika |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN Indien | |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Island | |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Usbekistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenia | <input checked="" type="checkbox"/> VN Vietnam |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirgisistan | <input checked="" type="checkbox"/> YU Jugoslawien |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP Demokratische Volksrepublik Korea | <input checked="" type="checkbox"/> ZA Südafrika |
| | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Simbabwe |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republik Korea | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kasachstan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |

Kästchen für die Bestimmung von Staaten, die dem PCT nach der Veröffentlichung dieses Formblatts beigetreten sind:

- ☒ **CR** Costa Rica
- ☒ **DM** Dominikanische Republik DOMINICA

Erklärung bzgl. v rsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf v n 15 Monaten ab dem Pri ritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt auszufüllen

PCT/EP 99 / 05910

Internationales Aktenzeichen

(11.08.1999)
Internationales Anmeldedatum

11 AUG 1999

EUROPEAN PATENT OFFICE

PCT INTERNATIONAL APPLICATION

Name des Anmeldeamts und "PCT International Application"

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht)
(max. 12 Zeichen) 98/N005W0

Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG

Mehrschichtige biaxial orientierte Polypropylenfolie mit verbesserter Barriere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Feld Nr. II ANMELDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Hoechst Trespaphan GmbH
Bergstrasse
66539 Neunkirchen
DE

☐ Diese Person ist gleichzeitig Erfinder

Telefonnr.:

Telefaxnr.:

Fernschreibnr.:

Staatsangehörigkeit (Staat):
DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):
DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☒

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☐

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Angela Speith-Herfurth
Ernst Ludwig Strasse 10
63329 Egelsbach
DE

Diese Person ist:

☐ nur Anmelder

☒ Anmelder und Erfinder

☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):
DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):
DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

☐

alle Bestimmungsstaaten

☐

alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika

☒

nur die Vereinigten Staaten von Amerika

☐

die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem Fortsetzungsblatt angegeben.

Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERTRETER; ODER ZUSTELLANSCHRIFT

Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als: ☒ Anwalt ☐ gemeinsamer Vertreter

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben.)

LUDERSCHMIDT, Wolfgang; MAI, Peter; OPPERMAN, Frank;
SCHÜLER, Horst; SCHÜLER, Helga; RUPPRECHT, Klaus;
GREIBER, K. Dieter
John-F.-Kennedy-Strasse 4 65189 Wiesbaden, DE

Telefonnr.:

0611/77844-0

Telefaxnr.:

0611/77844-77

Fernschreibnr.:

☐ **Zustellanschrift:** Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wenn kein Anwalt oder gemeinsamer Vertreter bestellt ist und statt dessen im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegeben ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER*Wird keines der folgenden Felder benutzt, so sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigelegt werden.*

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Stefan Bunk
 Justus von Liebig Strasse 3
 66346 Püttlingen
 DE

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):
 DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):
 DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Robert Hansohn
 Am Marktplatz 13
 66459 Kirkel
 DE

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☒ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):
 DE

Sitz oder Wohnsitz (Staat):
 DE

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☒ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☐ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Personen vollständige amtliche Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des Staats anzugeben. Der in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sitzes oder Wohnsitzes des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes angegeben ist.)

Diese Person ist:

- ☐ nur Anmelder
- ☐ Anmelder und Erfinder
- ☐ nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)

Staatsangehörigkeit (Staat):

Sitz oder Wohnsitz (Staat):

Diese Person ist Anmelder für folgende Staaten:

- ☐ alle Bestimmungsstaaten ☐ alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme der Vereinigten Staaten von Amerika ☐ nur die Vereinigten Staaten von Amerika ☐ die im Zusatzfeld angegebenen Staaten

☐ Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 1 -

Biaxially-Oriented Polypropylene Films

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATION

This is a continuation-in-part of application Serial No. 08/116,426 filed September 2, 1993, the entire disclosure of which is incorporated herein by reference.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

This invention relates to a polyolefin film structure with improved barrier properties. In one aspect, the invention concerns a method of making a multilayer biaxially-oriented polypropylene film by incorporating in a core layer a minor amount of wax to improve the moisture barrier and haze properties thereof.

Description of Related Art

Biaxially-oriented polypropylene (BOPP) films are widely used in packaging because they have good stiffness, strength, optical properties (low haze and high gloss), and moisture barrier properties. Good resistance to moisture transmission, as measured by the "moisture vapor transmission rate" ("MVTR"), is quite desirable in packaging of food items containing salt or sugar or ingredients that are inherently hygroscopic. Conversely, an item packaged with a specific, intended moisture content will be better able to maintain that required moisture and not dry out if it is packaged with a high moisture barrier film.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 2 -

An essential purpose of the BOPP barrier film is to extend the package shelf life.

Since barrier properties increase with film thickness, a thicker film made either by direct
5 film extrusion and orientation or by lamination of two or more films can be expected to have an improved (i.e., reduced) MVTR. Although these thicker films remain clear, haze and gloss properties can suffer. Small improvements come at
10 significant expense, as film costs increase proportionately with thickness.

One important method to reduce MVTR in BOPP packaging films is to coat the film with a thin layer of metal, e.g., aluminum, which can result in
15 four- to ten-fold improvements in MVTR values. Such metallized film then becomes opaque, however, and the package contents cannot be viewed.

Resistance to moisture and especially oxygen transmission can also be improved by coating
20 a BOPP film with poly(vinylidene chloride) ("PVDC"), or less commonly by coextruding a layer of PVDC or its copolymers with polypropylene, followed by orientation of the film. While such films are useful, they have several disadvantages. First, an
25 adhesive or tie-layer is often needed to prevent delamination of layers of these two incompatible materials. Second, relatively thin coatings of PVDC provide an MVTR reduction of only a factor of two or three at best. Finally, the chloride in PVDC
30 discourages recycling of the films.

Packaging films incorporating layers of poly(vinyl alcohol) ("PVA") or copolymers of ethylene and vinyl alcohol ("EVOH") can provide excellent oxygen barrier properties, but are
35 unsuitable for high moisture barrier. The PVA or

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 3 -

EVOH layers must be sandwiched between polyolefin layers to protect the PVA or EVOH from absorbing moisture and thereby losing the oxygen barrier. As with PVDC films, these films also require adhesive layers or tie-layers to prevent delamination.

Yet another approach, as taught in U.S. Patent No. 4,921,749 to Bossaert et al., assigns to Exxon Chemical Patents Inc., has been to add to a polypropylene base layer a low molecular weight modifier such as hydrogenated petroleum resin in an amount from 3 to 30% by weight. The film is then biaxially-oriented and is said to achieve a 40% reduction in MVTR. However, this technique is subject to evolution of smoke and plateout on equipment during production, and is relatively costly at the concentrations of hydrocarbon resin used.

More recent work in U.S. Patent No. 5,155,160 to Yeh et al. shows that the barrier properties of polyolefin films can be reduced by a factor of four or more if a partially incompatible wax is added, generally in an amount between about two and twelve weight percent, to the polyolefin.

When the materials taught by Bossaert et al. '749 and by Yeh et al. '160 are added to polypropylene film, particularly at the higher percentages taught therein, film shrinkage becomes an issue. In most packaging applications, good film dimensional stability is desired to avoid distortion of the package. These additives often migrate to the film surface where they may transfer to and "plate out" on packaging equipment or the goods themselves. Moreover, the surface properties of the film such as the coefficient of friction (slipperiness), film stiffness, heat seal

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 4 -

characteristics, and printability can be adversely affected.

SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the invention to
5 produce a biaxially-oriented polypropylene film that has good processing characteristics in combination with improved moisture barrier properties.

According to the invention, a
thermoplastic film is made by forming a blend of a
10 polypropylene resin and an incompatible wax, extruding and casting the blend to form a core layer of a film, orienting the core layer in biaxial directions, and providing on each side of the core layer a polyolefin cap layer to provide a multilayer
15 film.

The core layer may be oriented before or after the cap layers are provided. Preferably, the core layer is oriented in a first direction before the cap layers are provided, with the resulting
20 multilayer film then being oriented in a second direction transverse to the first direction.

Wax may be incorporated in an amount less than previously thought to be effective, thus minimizing problems associated with plate out of wax
25 on packaging equipment.

Significant additional improvements can be achieved when the biaxially oriented film is heated to a temperature below the melting point of the core layer resin, below the distortion temperature of the
30 film, and above the initial melting point of the wax for a time generally extending from at least five minutes to several hours or more in length, depending on the temperature.

THIS PAGE BLANK (USPTO.)

- 5 -

Further objects and advantages of the invention may be apparent from a review of the following detailed description, taken in conjunction with the appended claims.

5 DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

The invention provides a method of making multilayer sheet or film having at least three layers, as described below, and the products thereof.

10

Core Layer Resin

The interior layer, or one of the interior layers if more than one, is called the "core" layer and comprises polypropylene. The term
15 "polypropylene" as used herein is a generic reference to a semi-crystalline polymer with a majority of polymerized propylene, specifically including isotactic homopolymers of propylene, copolymers of propylene with up to twenty-five
20 percent ethylene or butene, terpolymers of propylene with ethylene and butene, and mixtures thereof.

Preferred resins are those selected from propylene homopolymers and copolymers of propylene with less than three weight percent comonomer such
25 as ethylene or butene. Melt flow rates of 1 to 15 dg/min, as measured according to ASTM D1238-90b, Condition 230/2.16 (formerly Condition F), and preferably from 1.5 to 6 dg/min, are suitable for sheet or blown film. Examples of suitable
30 commercial polypropylenes include Quantum 7300, Amoco 6314, Solvay 2108, and Fina 3275 polypropylene resins.

There are no restrictions on the thickness of the core layer, other than the oriented

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 6 -

polypropylene tenter process limitations, typically about 12 microns to about 50 microns.

Wax

The polypropylene core layer contains an incompatible wax, and preferably a small amount thereof. By "incompatible" is meant that the wax has only limited solubility with the polypropylene. Both natural and synthetic waxes can be employed, including petroleum waxes such as paraffin wax (predominately straight-chain saturated hydrocarbons) and microcrystalline wax (predominately cyclic saturated hydrocarbons with isoparaffins), vegetable waxes (e.g., carnauba), mineral waxes, and animal waxes (e.g., spermaceti) waxes. Paraffins and polyethylene waxes are preferred.

Waxes with a crystalline morphology appear to provide better moisture barrier in this invention. While not intending to be bound by theory, a preferred wax such as linear, highly-crystalline polyethylene is believed to remain incompatible with the crystalline regions of polypropylene, and will concentrate in the amorphous regions of the resin. Furthermore, the wax is believed to migrate throughout the polyolefin cap layers to the surface thereof in a controlled manner during processing of the film. It is believed the wax at the film surface forms a continuous, highly crystalline layer, thereby dramatically reducing moisture permeation.

The wax should have a molecular weight of from 300 to 1000 and preferably from 500 to 800. Melting points of such waxes are expected to be between 50°C to 140°C (122°F to 284°F), depending

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 7 -

upon the chain length. An example of a polyethylene-type wax is POLYWAX brand wax available from Petrolite Corporation, which is a mixture of synthetic polyethylenes of several molecular weights with a specified average molecular weight.

The amount of wax in the core layer preferably ranges from 0.25 percent to 15 percent of the total weight of the resin-wax blend. Higher amounts are impractical because of the difficulty in blending large quantities of wax with polypropylene, and are further discouraged to avoid problems with film shrinkage. It has been found that substantial improvements in MVTR with minimal shrinkage can be achieved with wax amounts below five percent, preferably between 0.25 and three percent, more preferably less than two percent, and most preferably between 0.5 and two percent.

Blending of Resin and Wax

Blending of the wax and core layer resin can be accomplished by conventional methods; the objective is to produce a homogenous blend. The two components can be separately fed in two streams into the feed throat of an extruder. Alternatively, they can be premixed in a blender (e.g., a Henschel mixer) and then weigh-fed into an extruder. Because of the bulk density differences and quite different melting behavior of the two ingredients, it is especially preferred to melt blend them to produce a concentrate of wax in a polyolefin carrier, which is then itself mixed with the core layer resin in the extruder hopper. A concentrate of about 15 weight percent wax in a carrier resin (e.g., PETROTHENE PP7300 polypropylene from Quantum Chemical Company) has been found to work well. Preferred blending

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 8 -

devices are twin screw extruders, kneaders, or similar intensive mixers, especially those equipped with underwater die face pelletizers.

Cap Layers

5 A polyolefin cap layer is provided on each side of the core layer. This cap can be the same as, but is preferably different from, the polypropylene of the core layer. The two cap layers can be of the same or different material and
10 thickness. Cap layers can but need not be as thick as the core layer, and cap layer thicknesses of two microns or less are sufficient and preferred. The cap layers are preferably immediately adjacent to the core layer, but can also be separated by one or
15 more intermediate layers of another resin or an adhesive. Additional layers, for example a seal layer, may also be added to the exterior of the formed film.

 The cap layer polyolefin is selected from
20 propylene and ethylene homopolymers, copolymers, terpolymers, or blends thereof. Preferred polyolefins are selected from the group consisting of propylene homopolymers, ethylene homopolymers, copolymers of ethylene and propylene, copolymers of
25 propylene with butene, copolymers of ethylene and alpha-olefins of ten or less carbon atoms, copolymers of ethylene and an unsaturated carboxylic acid, copolymers of ethylene and vinyl acetate, terpolymers of propylene, ethylene, and butene, and
30 ionomers of ethylene and methacrylic acid. Especially preferred are random ethylene-propylene copolymers containing ten percent or less ethylene by weight, copolymers of propylene with butene, and terpolymers of propylene, ethylene, and butene.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 9 -

Commercial sources of such polyolefins are well known in the art.

The cap layers do not initially contain added wax, although wax migrates from the core layer into and through the cap layer polymer during processing of the film. Any of the film layers in the structure may also include minor amounts of conventional additives such as antioxidants, pigments, slip agents, antiblocks, fillers, stabilizers, and the like. In some films, slip agents or coefficient of friction ("COF") agents can comprise materials which increase film surface "slipperiness" and reduce the coefficient of friction of the film so that processing problems such as film breakage can be avoided. Examples of these are fatty acid amides, erucamides, oleamides, and silicones. Minor amounts (e.g., less than about 0.5 weight percent, preferably less than 0.25 weight percent) of such additives in the cap layer are not expected to destroy the effect of improved MVTR.

Film

Manufacturing multi-layered biaxially-oriented films can be accomplished by several different processes known to those in the art.

In general, a biaxially oriented multilayer film is made according to the invention by forming a blend of a polypropylene resin and wax as described above, extruding and casting the blend to form a core layer, orienting the core layer in biaxial directions, and providing on each side of the core layer a polyolefin cap layer, to provide a multilayer film, whereby loss of wax from the film is avoided. The core layer may be oriented in one direction before the cap layers are added or,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 10 -

alternatively, the core layer and cap layers may be biaxially oriented together. Biaxial orientation may be carried out sequentially or simultaneously.

5 In one embodiment of the invention, the cap layers are provided to the core layer by coextrusion therewith. In this case, the multilayer film (i.e., the core layers and the cap layers) is biaxially oriented together.

10 In another embodiment, cap layers are added to the core layer by interdraw coating or lamination, as disclosed in U.S. Patent No. 5,156,904 to Rice et al., the disclosure of which is incorporated herein by reference. In this method, the core layer is formed by extruding and casting
15 the blend of resin and wax, orienting the core layer in a first direction, providing a polyolefin cap layer on each side of the oriented core layer to provide a multilayer film, and orienting the multilayer film in a second direction transverse
20 (and preferably perpendicular) to the first direction.

In practice, the core layer (or a coextruded laminate of the core layer and the cap layers) may be cast onto a roll maintained at a
25 temperature in the range of, e.g., 10°C to 100°C, reheated over rolls heated to a temperature (e.g., 100°C to 145°C) high enough to melt the wax in the core layer (e.g., 88°C for wax having a molecular weight of 500) yet below the melting point of the
30 propylene polymer of the core layer or the coextruded cap layers (if present), and then oriented in a machine direction. After the subsequent addition of cap layers (if none are already present, or as additional cap layers), the
35 resulting film is reheated to a temperature

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 11 -

preferably higher than the melting point of the cap layers (e.g., 135°C) and higher than the initial melting point of the wax but somewhat below the melting point of the core layer polypropylene (e.g., 150°C to 165°C), and the film is oriented in a second direction transverse (and preferably perpendicular) to the machine direction. During the second reheating step, wax migrates through the cap layers to the respective surfaces thereof but flash-off of wax is avoided so that loss of wax from the film, if any, is insubstantial.

The method of the invention and particularly the preferred interdraw coating or lamination method of the invention, avoids undesirable flash-off of wax from the film during orientation, which would be counterproductive to the desired improvement in barrier properties. Biaxial orientation is an important aspect of the invention because orientation results in an improvement in MVTR, as compared to, for example, a cast film without orientation.

Heat Treatment

After formation and orientation of the BOPP film, it may optionally be subjected to a final heat treatment, such as in an oven or "hot room." It is believed that the heat treatment causes the wax to further migrate from the core layer to the adjacent cap layers and film surface, especially with wax having an average molecular weight in the range of 500 to 1000, particularly 800 to 1000.

The temperature of the treatment should be below the melting point of the polypropylene and below that temperature at which distortion occurs in the film, typically below 150°C. Heat treatment is

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 12 -

preferably conducted below a temperature which may cause excessive shrinkage of the film, or about 110°C, and should be conducted above the initial melting point of the wax, typically about 50°C for preferred waxes.

The heat treatment should be from at least five minutes to several hours or more in length, with time dependent upon the temperature. The rate of MVTR improvement is initially rapid, with further improvement possible by extended treatment over one or more days. Increases in temperature generally lessen the time needed. The time chosen is preferably one sufficient to allow migration of wax throughout the cap layers.

The invention provides a convenient, commercially effective means of improving the moisture barrier properties and other physical properties of polypropylene films. For example, addition of the wax to the film of the invention effects a beneficial reduction of oxygen transmission rate. The inventive procedure avoids the loss of wax originally present in the core layer by the provision of cap layers that control the rate of wax migration during orientation.

The following non-limiting examples illustrate the practice of benefits of the invention.

EXAMPLES

Experimental Conditions

Films were made from polypropylene containing various amounts of wax. The polypropylene was an isotactic homopolymer with a melt flow rate of 1.8 dg/min as a monolayer in

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 13 -

Comparisons A-H and as the core layer of the multilayer structures of the examples. POLYWAX 500 wax having a density of 0.93 g/cc, a melting point of 88°C, and a molecular weight of 500 was added as a percent by weight of the resin/wax blend in examples where wax was present.

The cap (exterior) layers were formed from a 5 MFR random ethylene-propylene copolymer having 6.5 wt.% ethylene content, and contained no wax.

During manufacture, monolayers or multiple layers (including, in some cases, cap layers) were passed through a slot die at 220°C to form a thick sheet. The sheet was heated to 120°C by passing through heated rolls, and then drawn about 500 percent in the machine direction to form a monoaxially oriented film. (In some cases cap layers were then applied.) The film was heated further at 160°C in a tenter oven and stretched about 900 percent in the transverse direction. The film was cooled, trimmed, and wound into a roll.

Moisture vapor transmission rate (MVTR) was measured on a MOCON Model 600 instrument. The data are reported in units of g/100 sq in/24 hours at conditions of 100°F and 90% relative humidity (ASTM F1249). To compensate for variations in film gauge, recorded MVTR data was normalized to 1.0 mils thickness, assuming that MVTR is inversely proportional to thickness.

Comparisons A to H

The comparisons in Table I show the MVTR characteristics of wax-containing monolayer BOPP films having a measured gauge between 0.61 and 0.71 mils. No cap or seal layer was present in any of these examples.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 14 -

The films containing various amounts of POLYWAX 500 wax showed no improvement in the MVTR, on average, compared to the control "A" containing zero percent wax. If Comparison H is omitted as perhaps anomalous, the remaining films showed an improvement averaging only six percent. The gloss of the control was 94, while the gloss of the others ranged from 85 to 93, as measured with Pacific Scientific's 45° Glossgard II Glossmeter using ASTM D2457. Haze of the control was 0.4, compared to a range of 0.7 to 2.3 for the others. Film haze measurements followed ASTM D1003 using a Gardner Hazeguard instrument.

TABLE I

MONOLAYER FILM

Film	% Wax	MVTR
A	None	.25
B	1.1	.22
C	2.1	.26
D	3.1	.23
E	4.2	.23
F	5.0	.29
G	6.3	.24
H	7.5	.33

Examples 1 to 8

These examples show the MVTR properties of three-layer films with cap layers on each side of a polypropylene core layer which incorporates various amounts of POLYWAX 500 wax. The film had the structure A/B*/A (where "*" denotes presence of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 15 -

wax). The cap layers "A" contained no wax. Films had a measured gauge between 0.68 and 0.82 mils.

The films were prepared under the same process conditions as the monolayer films of Comparisons A-H, but the cap layers were applied after orientation of the core layer in the machine direction, followed by transverse orientation of the resulting three-layer film.

As shown in Table II, the average MVTR of the films containing wax fell 77% compared to the control containing no wax. This MVTR change from 0.24 to 0.059 (normalized to 1.0 mils) represents more than a four-fold improvement compared to three-layer films with no wax, and an even greater improvement over an uncapped monolayer BOPP film (see Table I), with or without wax.

TABLE II
THREE-LAYER FILM

Film	% Wax	MVTR
1	None	.24
2	1.1	.066
3	2.1	.052
4	3.1	.044
5	4.2	.037
6	5.0	.064
7	6.3	.078
8	7.5	.069

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 16 -

Examples 9 to 12

Examples 9 through 12 illustrate the effect of wax in various layers of films, with results shown in Table III.

5 The films of Examples 9-11 were coextruded films, while the film of Example 12 incorporated a three layer coextruded monoaxially oriented core, with cap layers added thereto prior to orientation in the transverse direction.

10 Example 9 had the structure B/B/A with no wax in any of the layers. The overall structure was 0.80 mils thick, with the core layer about 18 microns (about 0.72 mils) thick and the cap layers each representing about one micron (or about 0.04
15 mils) of thickness.

Example 10 had a B*/B/A structure where cap layer B* contained 2.5 percent POLYWAX 500 wax. Example 11 had a B*/B*/A structure with each of layers B* having 2.5 weight percent POLYWAX 500 wax.
20 Example 12 was an A/C/B*/C/A five-layer symmetrical/film of 0.78 total gauge, in which the two C-layers adjacent to the core were about one micron thick propylene homopolymers with no wax. The MVTR reduction effect still existed but was
25 diminished.

TABLE III
STRUCTURE VARIATIONS

Film	Structure	% Wax	MVTR
9	B/B/A	None	0.27
10	B*/B/A	2.5	0.25

30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 17 -

11	B*/B*/A	2.5	0.27
12	A/C/B*/C/A	3.0	0.11

Examples 13 to 16

Examples 13 through 16 (not tabulated) illustrate the wax concentrations effective at reducing MVTR. Three-layer BOPP films of total gauge ranging from 0.79 to 0.81 mils were made by interdraw lamination, with core layers having concentrations of POLYWAX 500 wax of zero, 0.5, 1.0, and 2.0 weight percent. The MVTR (normalized to 1.0 mils) was 0.30, 0.12, 0.07, and 0.06 respectively. Thus, an improvement in MVTR was seen at 0.5 wt.% wax concentration.

Examples 17 to 19

These examples demonstrate improvement in MVTR when a propylene copolymer is substituted for the propylene homopolymer of the core layer. These three layer films were made by interdraw lamination.

Symmetrical three-layer films were made at 0.80 to 0.82 mils total thickness, of which the cap layers were 0.05 mils each. The core layer contained 3 MFR ethylene-propylene copolymer (PETROTHENE PP 7300 available from Quantum Chemical Company, which contained 3% ethylene. Example 17 had no wax, whereas Examples 18 and 19 had 1.5% and 3% POLYWAX 500 wax, respectively, in the core layer. MVTR data (not tabulated) normalized to 1.0 mils show the control (#17) at 0.45, while Examples 18 and 19 show 0.11 and 0.074, respectively.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 18 -

Examples 20 to 27

These examples show the effect of using waxes with higher molecular weights under conventional BOPP tenter processing conditions. The three layer films of these examples were made by interdraw lamination.

Symmetrical three-layer BOPP films of structure A/B*/A were made at 0.80 mil thickness with the propylene homopolymer core of 0.70 mil thickness containing 2.0 percent of selected linear polyethylene waxes. Petrolite POLYWAX products designated 500, 650, 800, 1000, 2000, and 3000 were used, which have average carbon chain lengths of 36, 46, 61, 71, 143, and 214 with melting points of about 88, 100, 108, 114, 125, and 127°C, respectively. Only the film with POLYWAX 500 wax showed any reduction in MVTR, at 0.20. The others had MVTRs equivalent to the control at about 0.37.

Examples 28 to 47

These examples show the additional improvement in MVTR after heat treatment for three layer films made by interdraw lamination. For the three layer films in Examples 28 to 47, columns in Table IV show the weight percent of wax in the core layer, the average molecular weight of the wax (POLYWAX 500), the temperature of the heat treatment, MVTR data (normalized to 1.0 mils) obtained before heat treatment, MVTR measured after two days at the stated temperature, and the percent improvement in the MVTR measurements.

Example 43 showed no improvement after two days, but improved 4% to an MVTR of 0.348 after eight days. No initial MVTR data were available for Examples 45 and 46.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 19 -

TABLE IV
HEAT TREATMENT

	Ex.	Wax Per- cent	Mol. Wt. Wax	Temp. °F	MVTR Initial	MVTR @2 days	Per- cent Improv.
5	28	-0-	-	120	0.317	0.317	0
	29	1.0	500	120	0.317	0.122	61
	30	1.5	500	120	0.090	0.038	58
	31	1.75	500	120	0.146	0.025	83
	32	2.0	500	120	0.100	0.033	67
10	33	2.25	500	120	0.084	0.027	67
	34	2.5	500	120	0.082	0.040	51
	35	3.0	500	120	0.114	0.025	78
	36	3.0	500	120	0.133	0.025	81
	37	1.5	655	120	0.348	0.082	76
15	38	2.5	655	120	0.348	0.054	84
	39	4.5	655	120	0.364	0.078	78
	40	2.0	500	140	0.198	0.057	71
	41	2.0	655	140	0.364	0.079	78
	42	2.0	800	140	0.428	0.364	15
20	43	2.0	1000	140	0.364	0.380	-
	44	-0-	-	175	0.364	0.364	-
	45	2.0	500	175	-	0.277	-
	46	2.0	655	175	-	0.048	-
	47	2.0	800	175	0.461	0.132	71

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 20 -

Th foregoing detailed description is
given for clearness of understanding only, and no
unnecessary limitations are to be understood
therefrom, as modifications within the scope of the
5 invention will be obvious to those skilled in the
art.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 21 -

We claim:

1. A method of making a multilayer thermoplastic film having improved barrier properties, comprising the steps of:
 - (a) forming a blend of a polypropylene resin and an incompatible wax;
 - (b) extruding and casting the blend to form a core layer of a film;
 - (c) orienting the core layer in biaxial directions; and,
 - (d) providing on each side of the core layer a polyolefin cap layer to provide a multilayer film, whereby loss of wax from said film is avoided.
2. The method of claim 1 wherein the wax is crystalline and has an average molecular weight of 300 to 1000.
3. The method of claim 2 wherein the wax is selected from the group consisting of paraffins and polyethylene waxes.
4. The method of claim 1 wherein the blend is formed with 0.25 to 15 weight percent wax.
5. The method of claim 1 wherein the blend is formed with from 0.25 to three weight percent wax.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 22 -

6. The method of claim 5 wherein the blend is formed with less than two weight percent wax.

7. The method of claim 6 wherein the blend is formed with at least 0.5 weight percent wax.

8. The method of claim 4 wherein the wax has an average molecular weight of 500 to 800.

9. The method of claim 1 further comprising the step of heating the multilayer film at a temperature above the initial melting point of said wax, below the melting point of said resin, and below the distortion temperature of said film for at least five minutes.

10. The method of claim 9 wherein the wax has an average molecular weight between 500 and 1000.

11. The method of claim 9 wherein the film is heated at from 50°C to 150°C in said heating step.

12. The method of claim 9 wherein the film is heated for at least one hour in said heating step.

13. The method of claim 9 wherein the film is heated for at least 24 hours in said heating step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 23 -

14. The method of claim 1 wherein the core layer is oriented after the cap layers are provided.

15. The method of claim 1 wherein the cap layers are provided by coextrusion with the core layer.

16. The method of claim 1 wherein the thickness of each cap layer is less than two microns.

17. The method of claim 1 wherein the core layer resin is selected from the group consisting of isotactic homopolymers of propylene, copolymers of propylene with ethylene or butene, terpolymers of propylene with ethylene and butene, and mixtures thereof.

18. The method of claim 17 wherein the core layer resin is an isotactic homopolymer of propylene.

19. The method of claim 17 wherein the cap layers are formed from a material selected from the group consisting of random ethylene-propylene copolymers with up to ten weight percent ethylene, copolymers of propylene with butene, and terpolymers of propylene, ethylene, and butene.

20. A method of making a multilayer thermoplastic film having improved barrier properties, comprising the steps of:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 24 -

- (a) forming a blend of a polypropylene resin and an incompatible wax;
- (b) extruding and casting the blend to form a core layer of a film;
- (c) orienting the core layer in a first direction;
- (d) providing on each side of the oriented core layer a polyolefin cap layer to provide a multilayer film; and
- (e) orienting the film of step (d) in a second direction transverse to the first direction, whereby loss of wax from said film is avoided.

21. The method of claim 20 wherein the wax is crystalline and has an average weight of 300 to 1000.

22. The method of claim 21 wherein the wax is selected from the group consisting of paraffins and polyethylene waxes.

23. The method of claim 20 wherein the blend is formed with 0.25 to 15 weight percent wax.

24. The method of claim 20 wherein the blend is formed with from 0.25 to three weight percent wax.

25. The method of claim 24 wherein the blend is formed with less than two weight percent wax.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 25 -

26. The method of claim 25 wherein the blend is formed with at least 0.5 weight percent wax.

27. The method of claim 23 wherein the wax has an average molecular weight from 500 to 800.

28. The method of claim 20 further comprising the step of heating the product of step (e) at a temperature above the initial melting point of said wax, below the melting point of said resin, and below the distortion temperature of said film of step (d) for at least five minutes.

29. The method of claim 28 wherein the wax has an average molecular weight between 500 and 1000.

30. The method of claim 28 wherein the product of step (e) is heated at from 50°C to 150°C in said heating step.

31. The method of claim 28 wherein the product of step (e) is heated for at least one hour in said heating step.

32. The method of claim 28 wherein the product of step (e) is heated for at least 24 hours in said heating step.

33. The method of claim 20 wherein the thickness of each cap layer is less than two microns.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 26 -

34. The method of claim 20 wherein the core layer resin is selected from the group consisting of isotactic homopolymers of propylene, copolymers of propylene with ethylene or butene, terpolymers of propylene with ethylene and butene, and mixtures thereof.

35. The method of claim 34 wherein the core layer resin is an isotactic homopolymer of propylene.

36. The method of claim 34 wherein the cap layers are formed of a material selected from the group consisting of random ethylene-propylene copolymers with up to ten weight percent ethylene, copolymers of propylene with butene, and terpolymers of propylene, ethylene, and butene.

37. A multilayer thermoplastic film having improved barrier properties made by the method comprising the steps of:

- (a) forming a blend of a polypropylene resin and an incompatible wax;
- (b) extruding and casting the blend to form a core layer of a film;
- (c) orienting the core layer in biaxial directions; and,
- (d) providing on each side of the core layer a polyolefin cap layer to provide a multilayer film, whereby loss of wax from said film is avoided.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 27 -

38. The film of claim 37 wherein the wax is crystalline and has an average molecular weight of 300 to 1000.

39. The film of claim 37 wherein the blend is formed with less than two weight percent wax.

40. The film of claim 37 wherein the multilayer film is formed by orienting the core layer in a first direction, providing a polyolefin cap layer on each side of the oriented core layer, and orienting the resulting film in a second direction transverse to the first direction.

41. The film of claim 40 wherein the blend is formed with less than two weight percent wax.

42. The film of claim 40 wherein the polypropylene resin is selected from isotactic homopolymers of propylene, copolymers of propylene with ethylene or butene, terpolymers of propylene with ethylene and butene, and mixtures thereof.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US95/02951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) :B29C 47/06, 55/14

US CL :Please See Extra Sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 156/229, 244.11; 264/171, 211, 235.8, 290.2, 346; 428/348, 476.1, 484, 523

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 5,141,801 (TAKESHITA ET AL) 25 August 1992, col. 1, line 47 through col. 5, line 41.	1-42
A	US, A, 5,155,160 (YEH ET AL) 13 October 1992, col. 1, line 46 through col. 5, line 3.	1-42



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"A" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

24 MAY 1995

Date of mailing of the international search report

05 JUN 1995

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile N (703) 305-3230

Authorized officer

DAVID A. SIMMONS

Telephone No. (703) 305-2090

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US95/02951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER: US CL :

156/229, 244.11; 264/171, 211, 235.8, 290.2, 346; 428/348, 476.1, 484, 523

THIS PAGE BLANK (USPTO)